

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования

«Уральский государственный университет
им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
**«ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ»**

ЕКАТЕРИНБУРГ 2008

Пособие подготовлено
кафедрой аналитической химии

Составители:

Буянова Е.С.

Емельянова Ю.В.

Уральский государственный университет

2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
Введение	4
Глава 1. Основные понятия метода импедансной спектроскопии	6
Глава 2. Измерение импеданса электрохимических ячеек	15
2.1 Способы измерения импеданса	20
2.1.1 Мост Уитстона	20
2.1.2 Резонансный метод (метод подстройки)	22
2.1.3 I-V метод	23
2.1.4 Метод сетевого анализа	24
2.1.5. Метод автобалансировочного моста	25
2.2 Анализ инструментальных ошибок	29
2.2.1 Собственная индуктивность	29
2.2.2 Соединительные провода	29
2.2.3 Входные импедансы	30
2.2.4 Передаточные функции измерительной системы	30
2.2.5 Калибрование измерительного тракта	31
Глава 3. Моделирование электрохимического импеданса	32
3.1 Основные структурные элементы эквивалентных схем	35
3.1.1 Сопротивление	35
3.1.2 Емкость	35
3.1.3 Индуктивность	36
3.1.4 Диффузионный импеданс	37
3.1.5 Элемент постоянной фазы (CPE)	41
3.1.6 Конечный элемент постоянной фазы (BCP)	44
3.2 Неоднородные элементы	47
3.2.1 Неоднородная модель диффузии (<i>NUD</i>)	48
3.2.2 Модель неоднородной объемной проводимости (<i>NUC</i>)	49
3.2.3 Модель неоднородного фазового элемента	

<i>(NUP)</i>	51
3.3 Основные структуры импедансных моделей	52
3.4 Симуляция электрохимического импеданса	55
3.5 Некоторые структурные модели электрохимических систем	56
3.6. Примеры анализа спектров импеданса	65
Список использованной литературы	70

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании электрохимической системы ее возбуждение сигналом в виде синусоидальной волны и наблюдение за поведением системы в ответ на это возмущение в состоянии равновесия часто является наиболее простым методом определения транспортных функций системы.

Прикладывание переменного возмущения небольшой величины позволяет, во-первых, проводить высокоточные измерения, т.к. отклик может быть бесконечно устойчивым, а, следовательно, может быть усреднен по большому периоду времени. Во-вторых, появляется возможность обработать сигнал теоретически с помощью линеаризованных (или другим методом упрощенных) характеристик, и, в-третьих, проводить измерение в большом временном (или частотном) диапазоне (10^4 - 10^{-6} сек. или 10^{-4} - 10^6 Гц). Метод, при котором импеданс электрохимической ячейки или электрода измеряется как функция от частоты, называется, *спектроскопией электрохимического импеданса* (СЭИ, EIS). Электрохимическая цепь может быть описана двумя путями: на основе теоретического рассмотрения процессов и создания физической модели, и путем конструирования электрической эквивалентной схемы из простейших элементов, в первую очередь, сопротивлений (резисторов) и емкостей (конденсаторов), которые ведут себя подобно ячейкам. Для оценки параметров и получения информации о процессах транспорта носителей заряда проводится сопоставление моделей.

Импедансная спектроскопия играет все более значительную роль в фундаментальных и прикладных исследованиях. Ее можно использовать для исследования любого типа твердых и жидких материалов: ионных, смешанных, полупроводниковых и даже изоляторов. Особенно важен метод для изучения переноса зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые границы, электродные границы, элементы микроструктуры. С помощью СЭИ можно исследовать поведение химических сенсоров, топливных элементов, процессы коррозии.

В пособии рассмотрены теоретические основы метода спектроскопии импеданса, в том числе метод эквивалентных схем, приводятся примеры анализа спектров импеданса для реальных объектов.

Глава 1. Основные понятия метода импедансной спектроскопии

Если к системе приложить переменное напряжение, изменяющееся по гармоническому закону и имеющее малую амплитуду, то через систему идет ток синусоидальной формы, как правило, опережающий питающее напряжение по фазе.

Пусть на электрохимическую ячейку (ЭХЯ) (рис.1.1) наложено напряжение (потенциал) ΔE , тогда ΔI – ток, протекающий через ячейку.

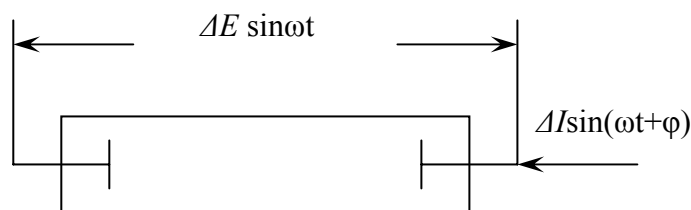


Рис.1.1. Схема двухконтактной ЭХЯ

Импеданс (Z), как правило, определяют как общее сопротивление устройства или схемы протеканию переменного тока (АС) на заданной частоте и представляют в виде комплексного числа, что графически изображается на векторной плоскости.

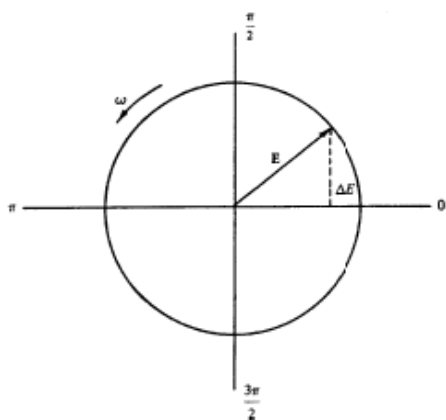


Рис.1.2. Фазор-диаграмма для переменного напряжения $E = \Delta E \cdot \sin \omega t$

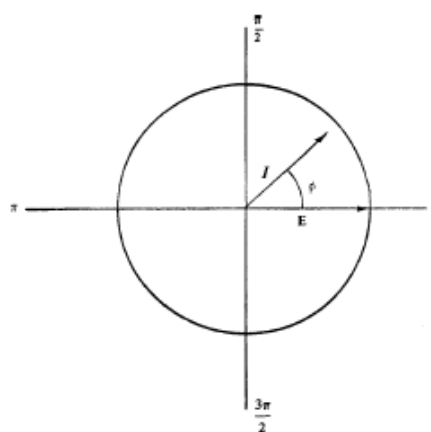


Рис.1.3. Фазор-диаграмма, иллюстрирующая расхождение фазов тока и напряжения на фазовый угол φ

В роли таких комплексных чисел часто выступают фазоры (комплексные амплитуды), характеризующие амплитуду и фазу возмущения монохроматической или квазимонохроматической волны. Фазоры применяют для описания связи между E и I , определяя амплитуды вращающихся векторов напряжения и тока, расположенных в комплексных плоскостях (рис.1.2 и 1.3).

В частности, действительной (реальной) составляющей потенциала, меняющейся по периодическому закону может быть поставлено в соответствие комплексное напряжение $E = \Delta E (\cos \omega t + j \sin \omega t) = \Delta E e^{j\omega t}$ (1.1), где $j = \sqrt{-1}$ - мнимая единица. При подобном (фазорном) представлении напряжение E оказывается вектором длины ΔE , вращающимся вокруг начала координат (в комплексной плоскости) с угловой скоростью ωt . Выразим синусоидальное напряжение как $E = \Delta E \sin \omega t$ ($\omega = 2\pi f$, а f выражена в Гц), E — текущее (мгновенное) значение величины напряжения, а ΔE — его максимальная амплитуда.

Эта величина может быть определена как проекция на нулевую ось полярной диаграммы (рис. 1.2). Аналогичным образом, протекающему в системе току I ставится в соответствие комплексный фазор $I = \Delta I \exp[j(\omega t + \varphi)]$ (1.2). Он отличается от фазора напряжения не только по своей амплитуде (ΔI), но и наличием запаздывания (или опережения), так называемого «сдвига фазы» - $j\varphi$. Это запаздывание, отражаемое множителем $e^{j\varphi}$, можно ввести в множитель амплитуды, так что последний, равный $\mathbf{j} = I_0 e^{j\varphi}$, окажется комплексным числом. Поэтому комплексным будет и импеданс системы.

Различающиеся на угол φ вращающиеся векторы показаны рис.1.3 на полярной диаграмме. Для индивидуальных сопротивлений R (Ом) отклик на приложенное напряжение E подчиняется закону Ома, который записывается как

$$I = E/R \quad (1.3)$$

Это означает, что в данном случае фазовый угол φ обращается в нуль. Для конденсаторов их емкость C может быть вычислена как отношение потенциала E между его пластинами к заряду q , запасенному на пластинах:

$$q = CE \quad (1.4)$$

Дифференцируя по времени, можно перейти к току I :

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dE}{dt},$$

или, используя уравнение (1.1), получим:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad (1.5)$$

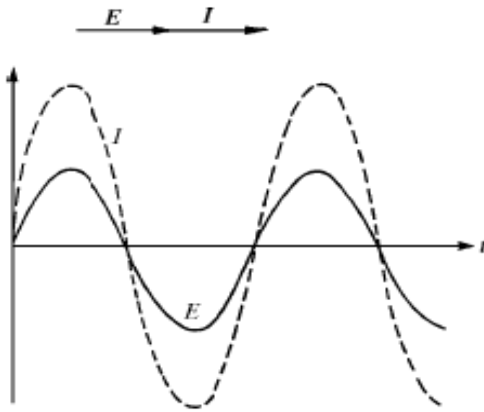


Рис.1.4. Эквивалентные представления в форме фазоров и временных зависимостей соотношений между током и напряжением для случая чисто омических цепей, где фазовый угол φ равен нулю

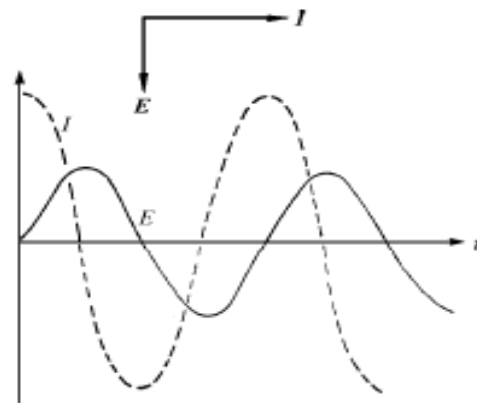


Рис.1.5. Эквивалентные представления в форме фазоров и временных зависимостей соотношений между током и напряжением в цепях, содержащих емкостное сопротивление, обнаруживающее фазовый сдвиг на угол φ , равный 90° .

Выражение $1/\omega C$ называют *емкостным сопротивлением* и обозначают символом X_C . После подстановки, имеем выражение:

$$I = \frac{\Delta E}{X_C} \sin(\omega t + \pi/2), \quad (1.6)$$

По форме оно подобно выражению закона Ома для резистора (1.3). Однако в последнем случае $1/\omega C$ заменен на X_C , а фазовый угол отличен от нуля и

составляет величину $\pi/2$. Фазовый угол положителен, т.е. электрический ток опережает напряжение.

В математических терминах компоненты фазоров E и I могут быть представлены на диаграммах Арганда с реальным компонентом на оси абсцисс и мнимым компонентом на оси ординат. На рис. 1.4-1.5 показаны эквивалентные представления для обоих фазоров и дополнительные зависимости в координатах $I-t$ или $E-t$.

Для случая, изображенного на рис. 1.5, напряжение измеряется относительно тока для случая, когда фазор имеет фазовый угол $\varphi = \pi/2$. Отсюда можно записать выражение $E = -jX_C I$, (1.7) которое подобно закону Ома, с комплексным числом $-jX_C$, заменяющим сопротивление. Очевидно, что величина X_C обратно пропорциональна частоте и обратно пропорциональна емкости, но измеряется в Омах.

Для омических сопротивлений (резисторов) и конденсаторов, соединенных в серии, сумма потери напряжения на каждом элементе должна суммироваться до значения общей суммы E . Таким образом, используя представление о фазорах, имеем:

$$E = ER + EC = I(R - jX_C), \text{ или } E = IZ, \quad (1.8)$$

где $Z = (R - jX_C)$ называется *импедансом*.

Ток по фазе не может отличаться от напряжения более, чем на 90° . Однако связь между ними легко может быть получена из диаграммы Арганда (рис. 1.6). Если фазовый угол обозначается как φ , то

$$\operatorname{tg} \varphi = X_C / R = 1 / \omega RC \quad (1.9)$$

Альтернативная диаграмма дает ту же самую информацию в терминах импеданса (рис. 1.7).

Вектор импеданса состоит из действительной части (сопротивление, R) и мнимой части (реактивность, X), как показано на рис. 1.8. Импеданс можно математически выразить в прямоугольных координатах в виде $R + jX$, или в полярных координатах в виде зависимости величины $|Z|$ от фазового угла.

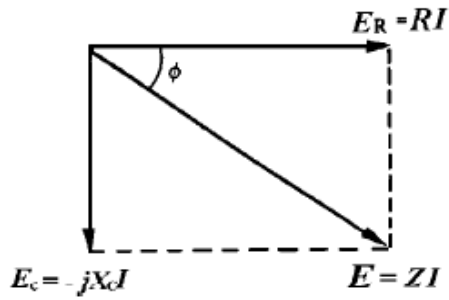


Рис.1.6. Фазор-диаграмма для серии резистор – конденсатор, показывающая падение напряжения E , на комбинации резистивной R и емкостной C компонент системы RI и jXI .

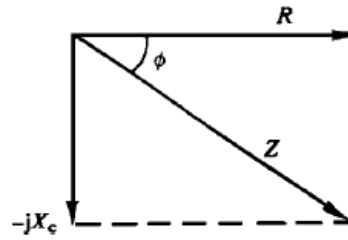


Рис.1.7. Арганд-диаграмма, показывающая те же самые отношения, что и на рис.6, но описанные в терминах импеданса

Математически эта взаимосвязь выражается следующим образом:
 $\frac{1}{Z} = \frac{1}{(R + iX)} = Y = G + iB$ (1.10), где Y –называется адмиттанс, G – проводимость (действительная часть адмиттанса), B – мнимая часть адмиттанса. Импеданс измеряется в Омах, адмиттанс – в сименсах (См). Для представления последовательного соединения сопротивления и емкости, удобнее использовать импеданс, т.к. в этом случае математически он выражается через простую сумму R и X . Для описания параллельного соединения удобнее использовать адмиттанс (рис. 1.9).

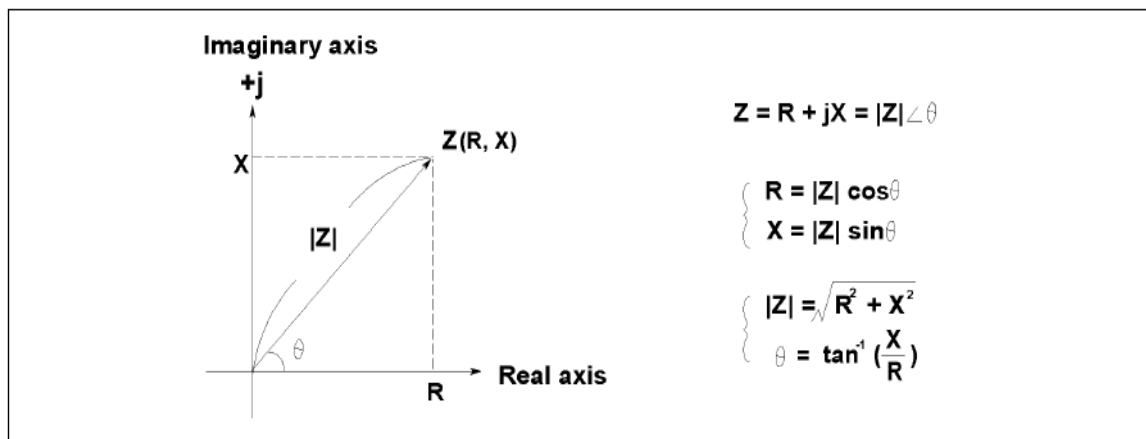


Рис. 1.8 Представление импеданса (Z) из действительной (R) и мнимой части (X).

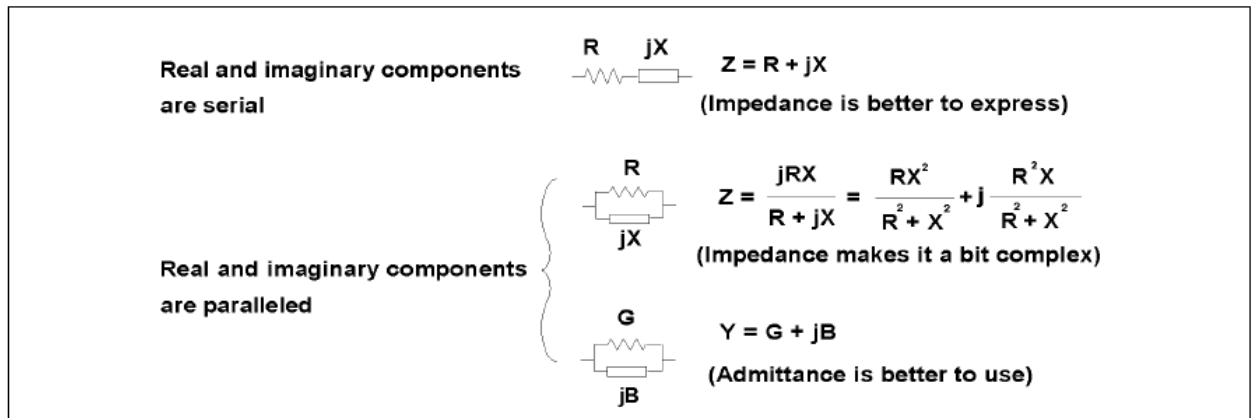


Рис. 1.9. Выражения, описывающие последовательное и параллельное соединение действительной и мнимой компонент.

Реактивное сопротивление включает две составляющие – связанную с индуктивностью (X_L) и емкостную (X_C). Математическое выражение для них следующее: $X_L = 2\pi fL$ и $X_C = 1/(2\pi fC)$, где f – интересующая частота, L – индуктивность, C – емкость. При замене $2\pi f$ на угловую частоту ω получаем: $X_L = \omega L$ и $X_C = 1/(\omega C)$ (рис. 1.10).

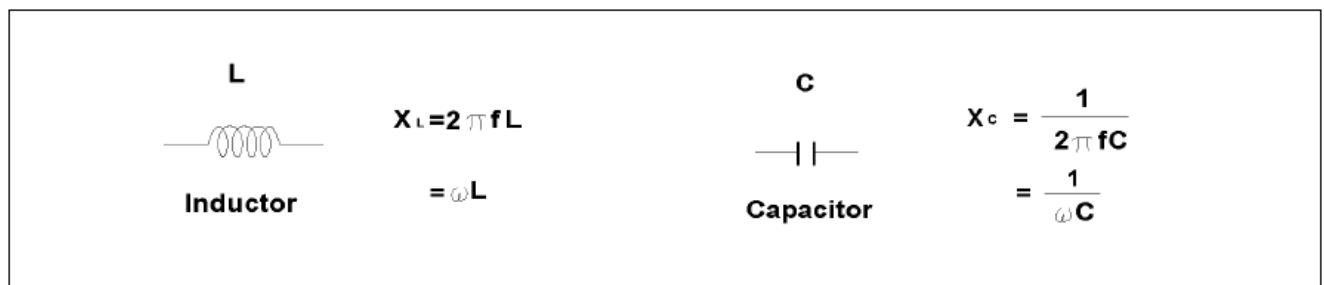


Рис. 1.10. Два вида реактивного сопротивления (мнимой части импеданса): индуктивность (X_L) и емкость (X_C).

Для серий цепей полный импеданс представляет собой векторную сумму реактивных сопротивлений отдельных элементов. По аналогии с закономерностями для резистивных цепей, полный импеданс для параллельных соединений представляет собой сумму обратных значений импеданса каждого элемента цепи (адмиттансов). Обобщенное выражение закона Ома в последнем случае может быть записано следующим образом:

$$I = EY \quad (1.11)$$

При использовании векторных обозначений для фазоров, дальнейшее упрощение в формах записи сможет быть достигнуто введением полярных форм:

$$E = E \exp j\varphi, \quad (1.12)$$

$$I = I \exp j\varphi, \quad (1.13)$$

$$Z = Z \exp j\varphi, \quad (1.14)$$

$$Y = 1/Z \exp -j\varphi, \quad (1.15)$$

Следовательно, адмиттанс Y имеет величину $1/Z$ и тот же самый (но противоположный по знаку) фазовый угол φ .

На рис. 1.11 показано типичное представление для последовательного и параллельного соединения различных элементов (отвечающих действительной и мнимой составляющим) импеданса и адмиттанса.

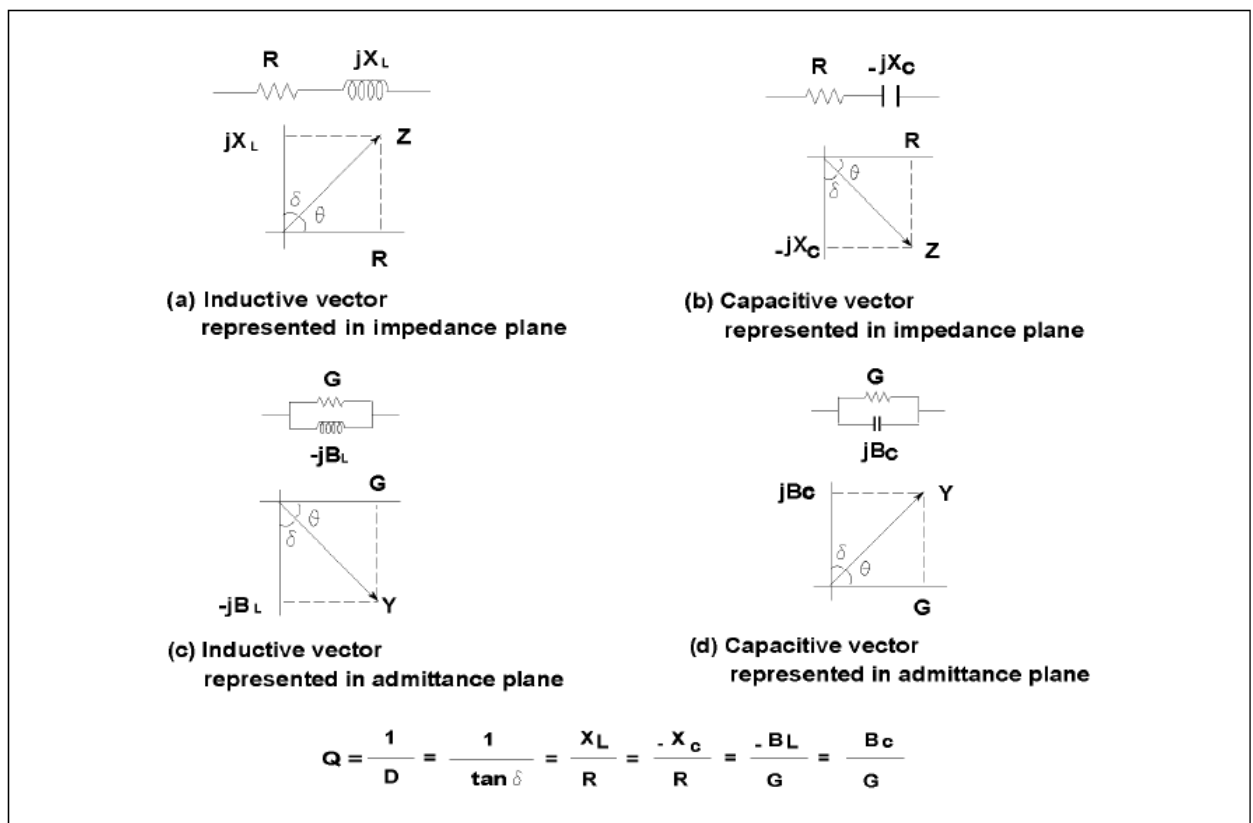


Рис. 1.11. Взаимосвязь между параметрами импеданса и адмиттанса.

Фактор качества (Q) служит мерой чистоты реактивного сопротивления (насколько близко оно именно к реактивному сопротивлению, т.е. насколько велика мнимая часть импеданса, и не содержит сопротивления, т.е. действительной части) и выражается соотношением энергии, запасенной в веществе к энергии, рассеянной веществом. Q – безразмерная величина и выражается следующим образом: $Q = X/R = B/G$. Из рисунка 1.11 понятно, что Q – это тангенс угла θ . Как правило, величину Q используют для описания индуктивности; для описания чистоты конденсаторов (емкостей) используют термин фактора рассеяния (D). Математически последний выражается как величина, обратная Q , и является тангенсом угла δ , смежного с углом θ (рис. 1.11).

Полное комплексное сопротивление (импеданс) ячейки можно записать также следующим образом: $Z^* = Z' - jZ''$, где Z' – активная (действительная), Z'' – реактивная (мнимая) составляющие импеданса.

Графическая зависимость $Z(\omega)$ в координатах Z' , Z'' (координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром. На рис. 1.12 приведены виды годографов импеданса для чисто активного (а), и емкостного (б) сопротивлений. Сопротивление R представлено точкой на оси Z' при любой частоте. Для емкости Z^* зависит от частоты и графически изображается в виде прямой, совпадающей с осью Z'' .

Построение годографов используется при интерпретации частотных зависимостей импеданса. В этом случае анализируется соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость и т.п.). Каждый компонент этой цепочки характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в реально изучаемой ячейке.

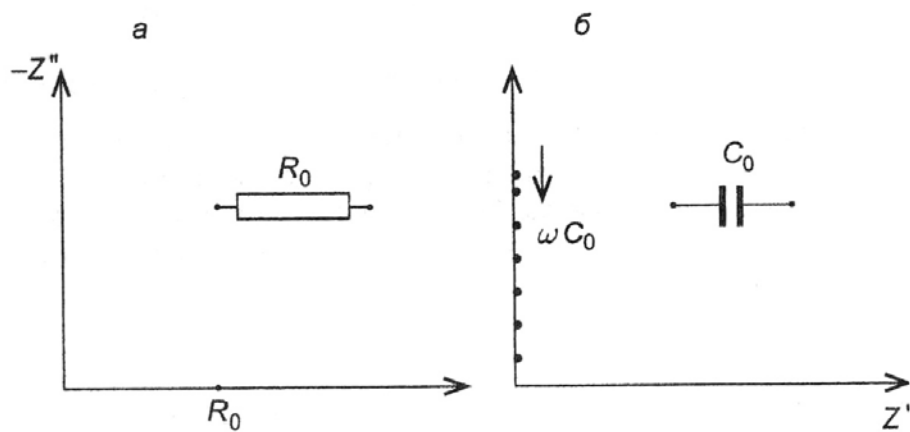


Рис. 1.12 Годографы импеданса для активного (а) и емкостного (б) сопротивлений.

Глава 2. Измерение импеданса электрохимических ячеек

Для того чтобы определить импеданс, необходимо измерить как минимум две величины, т.к. он является комплексной величиной. Многие современные устройства по измерению импеданса измеряют действительную и мнимую части вектора импеданса и затем преобразуют их в желаемые параметры, например $|Z|$, θ , $|Y|$, R , X , G , B . Оператору необходимо лишь подсоединить исследуемый объект, цепь или материал к измерительному устройству. Однако иногда получаемый результат оказывается неожиданным (слишком большим или наоборот маленьким). Одной из возможных причин такого может быть неправильно поставленная методика (техника) измерений или собственное естественное поведение неизвестного устройства. При выполнении любых измерений на переменном токе (для него широко используется обозначение *a.c.*), необходимо принимать во внимание ряд важных соображений.

Не существует чистых R , C или L .

Любой компонент любой цепи не является чисто активным или чисто реактивным, он всегда является комбинацией этих элементов импеданса. В результате все реальные (не идеальные) устройства имеют паразитные составляющие – паразитную емкость в резисторах, паразитное сопротивление в конденсаторах, паразитную емкость в катушках индуктивности и т.д. Естественно, что доля этих составляющих отличается для разных по природе или по способу получения материалах, что в результате влияет на точность, с которой можно определить сопротивление, емкость и индуктивность элемента. В реальных элементах содержится значительная доля паразитных составляющих. Если рассматривать элемент как комбинацию своего номинального значения и паразитных составляющих, его можно представить в виде комплексной цепи как комбинацию различных электрических элементов (рис. 2.1).

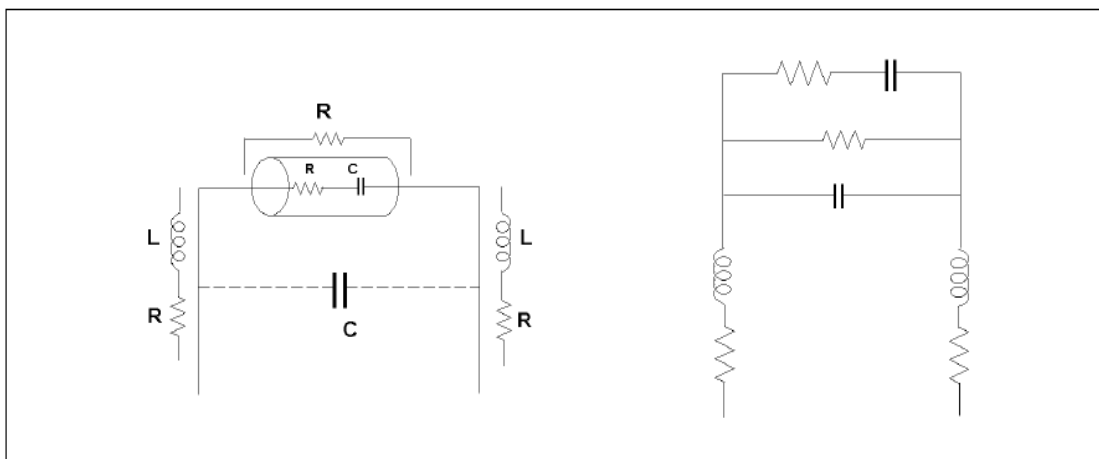


Рис. 2.1. Компонент электрической цепи (резистор) с паразитными составляющими, представленный в виде эквивалентной электрической цепи.

Истинные, эффективные и измеряемые величины.

Перед проведением измерений необходимо понять взаимосвязь и соотношение между истинными, эффективными и измеряемыми значениями величин.

Истинное значение — это значение компонента электрической цепи (резистора, катушки индуктивности или конденсатора), не включая паразитные составляющие. В большинстве случаев истинное значение можно определить как математическое соотношение, включающее физический состав компонента. В реальных условиях имеют лишь научное, теоретическое значение.

Эффективное значение включает в себя также паразитные составляющие. Является алгебраической суммой действительного и реактивного векторов компонента, а следовательно, оно является частотно зависимым.

Измеряемая величина — значение, получаемое с помощью измерительного устройства. Оно включает в себя кроме описанных выше составляющих также неустраняемые потери и неточности измерителя. Измеряемые величины всегда содержат дополнительные ошибки по сравнению с истинными и эффективными значениями. Кроме того они часто не воспроизводятся в точности от одного измерения к другому, разница зависит от числа учитываемых факторов. Сравнение степени близости измеряемого

значения и эффективного при определенном наборе условий измерения позволяет судить о качестве измерений.

Эффективное значение измеряемой величины – это то, что нам необходимо определить, и цель измерений заключается в том, чтобы измеренное значение было как можно ближе к эффективному (рис. 2.2).

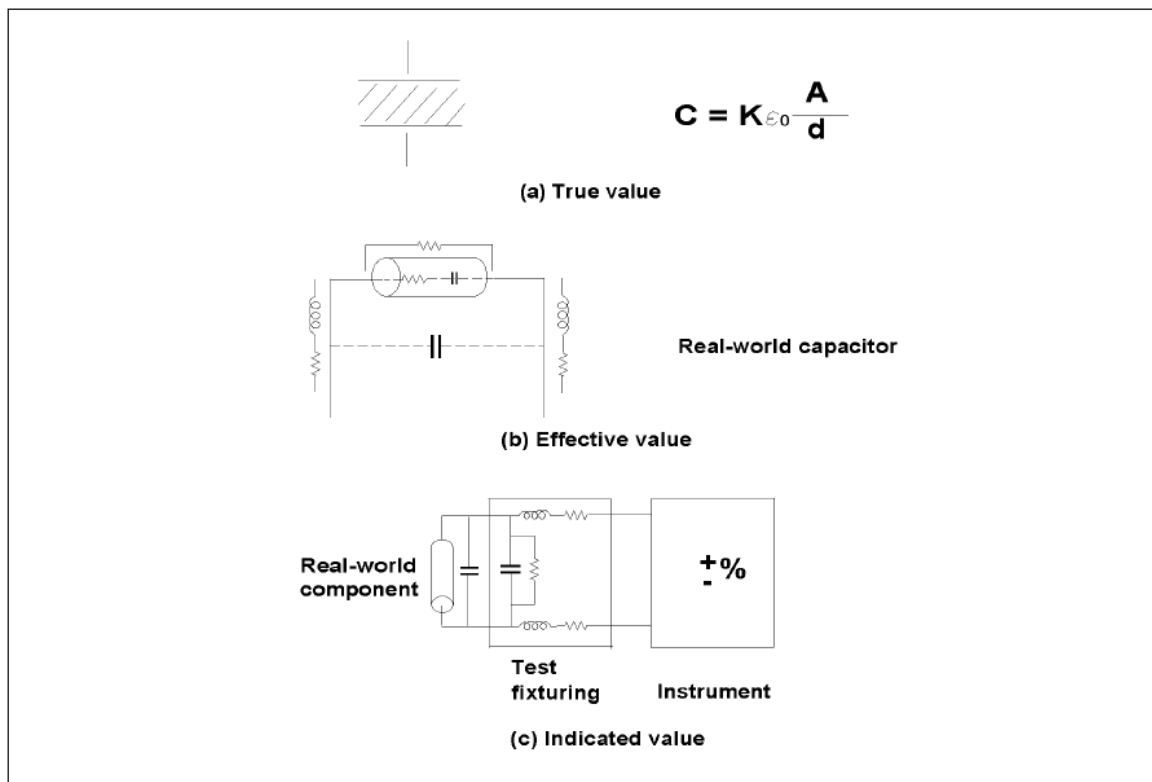


Рис. 2.2. Взаимосвязь между истинным, эффективным и измеренным значениями

Для проведения корректного импедансного исследования необходимо провести проверку того, в какой мере конкретному объекту присущи свойства, соответствующие основным рабочим гипотезам.

- **Частота измеряемого сигнала**

Область частот должна быть по возможности наиболее широкой. Идеально для импедансных измерений необходимы 6 – 7 порядков по частоте, т.е. 10^{-2} – 10^5 Гц.

Частотная зависимость характерна для любых реальных объектов благодаря наличию различных паразитных составляющих, хотя не все из них вызывают появление зависимости значения от частоты. Более того, доля паразитных составляющих будет неодинакова в зависимости от истинного

значения импеданса. На рис. 2.3 – 2.5 представлены типичные случаи частотного отклика реальных резисторов, индукторов и конденсаторов.

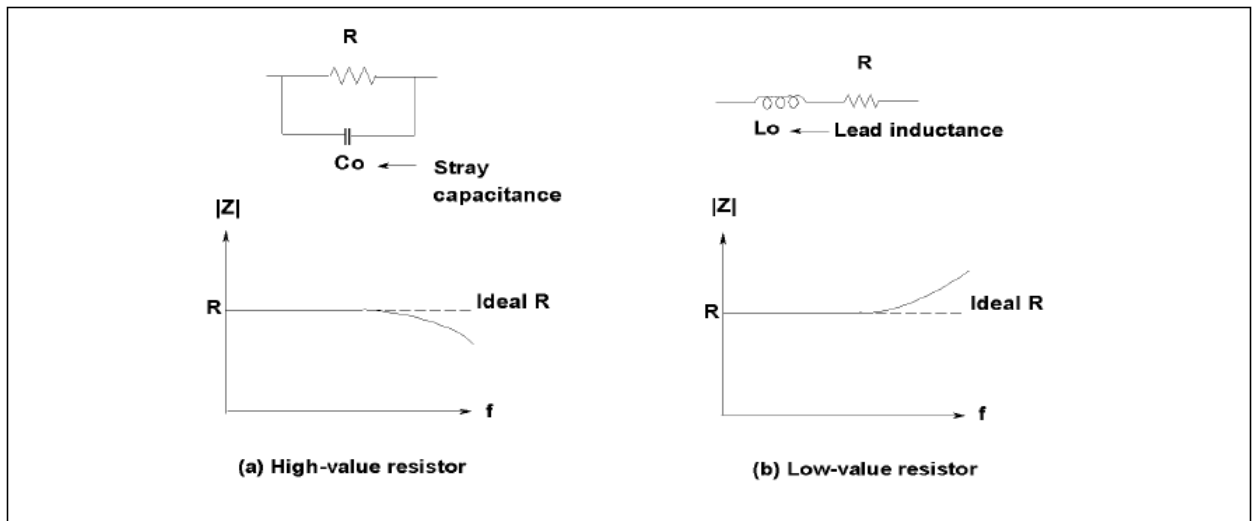


Рис. 2.3. Частотный отклик сопротивления.

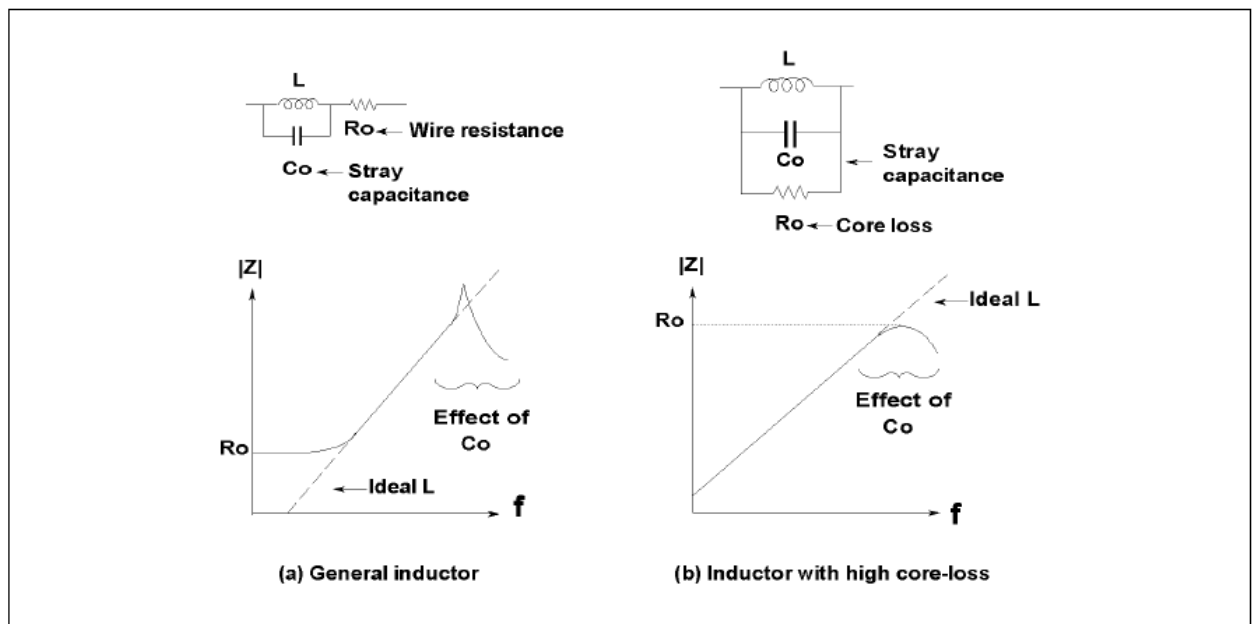


Рис. 2.4. Частотный отклик индуктивности.

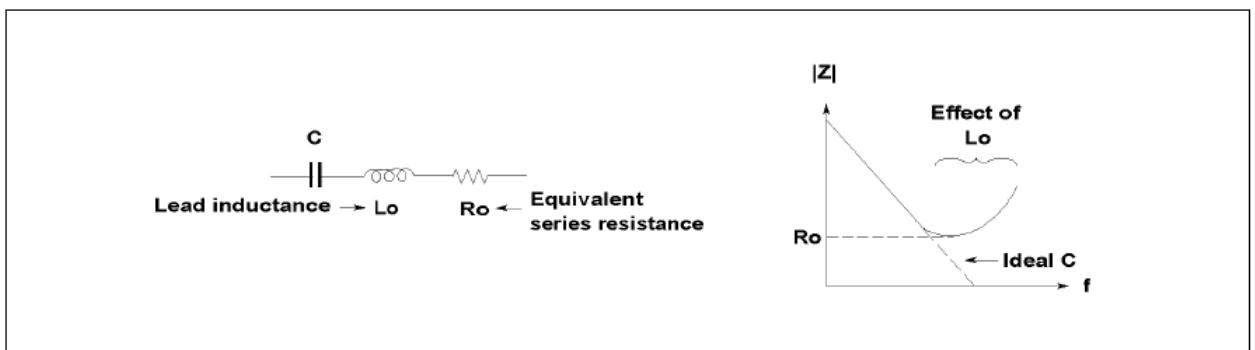


Рис. 2.5. Частотный отклик емкости.

• *Линейность*

Эта гипотеза постулирует, что измеренный импеданс не зависит от амплитуды измерительного сигнала, если он достаточно мал и если применена фильтрующая корреляционная техника. Это условие достигается путем возмущения системы достаточно малым синусоидальным сигналом на входе с амплитудой, подобранной так, чтобы не менять выбранное состояние системы. При этом используется такой тип измерительного инструмента, который имеет свойство анализировать только линейный компонент сигнала на выходе. Условие малости сигнала следует распространить как на потенциал и ток, так и на количество электричества, протекающего в одном направлении за один полупериод. Последнее требование является особенно важным при исследовании в области инфранизких частот.

• *Стационарность*

Гипотеза о стационарности гласит, что объект не изменяется со временем, т.е. результат измерения не зависит от момента измерения. Данное требование распространяется на весь диапазон частот измерения. Простым практическим способом проверки стационарности является проведение двух последовательных импедансных измерений при абсолютно одинаковых частотных и прочих условиях.

• *Причинность*

Сигналы на входе и выходе находятся в полной причинно-следственной связи, т.е. сигнал на выходе является результатом только сигнала на входе и отсутствует до подачи сигнала на входе.

• *Отсутствие эффекта памяти*

Это требование означает, что объект «не запоминает» историю эксперимента. Другими словами, полученный результат не должен зависеть от последовательности измерения.

• *Одномерность*

В соответствии с этим требованием система должна иметь только один вход и один выход. Чтобы достичь этого, необходимо поддерживать

постоянными все остальные параметры (температуру, концентрацию, pH и др.) путем пассивного или активного кондиционирования.

2.1 Способы измерения импеданса

В настоящее время существует множество способов реализации измерения импеданса, каждый из которых обладает рядом достоинств и недостатков. Выбор зависит от конкретных условий и требований к измерениям, в частности от частотной области, диапазона измерения, точности измерения и простоты проведения эксперимента. При этом исследователь вынужден идти на компромисс, т.к. в одном методе невозможно совместить все возможности. Несколько типов измерительных инструментов, которые пригодны для измерения электрохимического импеданса, кратко описаны ниже. При частотах ниже 10^7 - 10^8 Гц широко применяются различные мосты. Раньше использовали мосты, уравниваемые вручную (мост Уитстона, мост Шеринга), но современные приборы управляются компьютерами и являются автобалансирующими.

2.1.1 Мост Уитстона

Мост Уитстона представляет собой схему, применяемую для сравнения некоторого неизвестного сопротивления R_X с известным сопротивлением R_0 . Схема моста приведена на рис. 2.6.

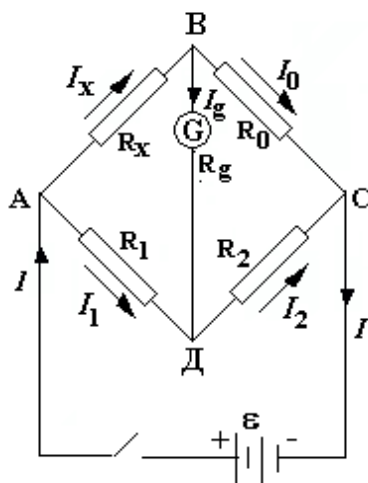


Рис.2.6. Простейший мостик Уитстона для измерений R и C.

Четыре плеча моста Уитстона АВ, ВС, АД и ДС представляют собой сопротивления R_x , R_0 , R_1 и R_2 соответственно. В диагональ ВД включается гальванометр, а в диагональ АС подсоединяется источник питания. В общем случае ток от источника ε будет протекать по всем участкам цепи, в том числе и через гальванометр G.

С помощью описанной процедуры определяют значения R и C , которые, соединенные в различных комбинациях, ведут себя как электрохимическая ячейка при частотных измерениях. Импеданс снимается как функция от частоты переменного тока. Параметры R и C должны уравниваться одновременно, что для моста простейшей формы - медленный процесс. Поэтому метод применим только для статичных или очень медленно изменяющихся систем.

Применение компенсационного метода при измерениях импеданса подразумевает использование простой двухконтактной ячейки, схема которой приведена на рис.2.7.

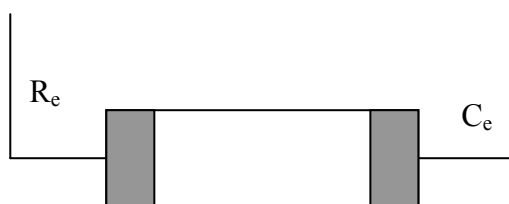


Рис.2.7. Схема двухконтактной ячейки. R_e – рабочий электрод, C_e – противозлектрод измерительной ячейки.

Это, однако, означает, что всегда измеряется общий импеданс ячейки, т.е. импеданс исследуемого образца **плюс** импеданс рабочего электрода, импеданс противозэлектрода, импеданс токоподводов. В зависимости от цели измерений, рабочий электрод и противозлектрод могут быть блокирующими ионный транспорт или обратимыми по какому-либо иону, *участвующему в ионном транспорте в электролите*. В первом случае в результате измерений получают характеристики исследуемого электролита, во втором, помимо них, характеристики электрохимических процессов на границе раздела

электрод/электролит. Иногда используется комбинация блокирующего рабочего электрода и обратимого противозэлектрода. Геометрические размеры исследуемого образца и электродов подбираются в соответствии с целями эксперимента и особенностями исследуемых систем. Компенсационный метод измерений имеет следующие основные недостатки:

1) вследствие того, что подбор компенсирующих R и C требует определенного времени, его невозможно использовать для динамических измерений;

2) этот метод применим только в ограниченной области частот (не ниже 10 Гц), что не позволяет исследовать низкочастотные процессы;

3) можно использовать только двухконтактные ячейки, что вносит дополнительные погрешности в результаты измерений.

В современной практике для измерения импеданса в основном используются замкнутые усилители или анализаторы частотного отклика, которые быстрее работают и более удобны в использовании, чем мосты переменного тока.

2.1.2 Резонансный метод (метод подстройки)

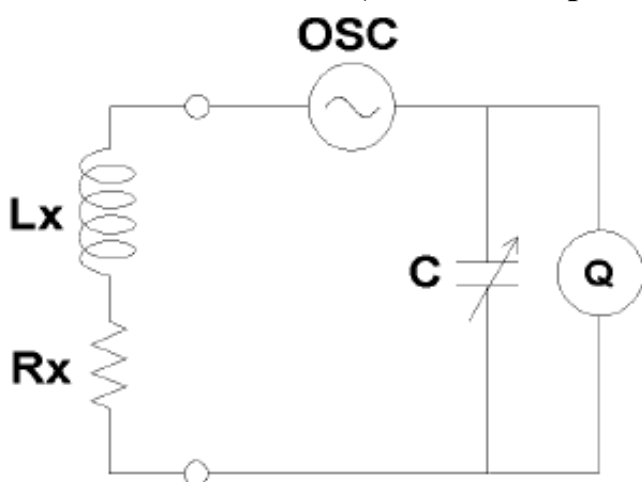


Рис.2.8. Схема резонансного метода

В данном методе осуществляют подстройку с помощью конденсатора переменной емкости C с целью уравнивания цепи (приведения в резонанс). Неизвестные параметры L_x и C_x определяются из рабочей частоты и

значений C и Q . Величина Q измеряется непосредственно с помощью вольтметра, подключенного параллельно переменному конденсатору. В силу того, что потери при таком методе измерений очень незначительны, можно измерять Q до значений 1000.

2.1.3 I-V метод

Метод может быть реализован в частотной области 10 кГц - 100 МГц или в радиочастотном варианте 1 МГц – 3 ГГц. (рис.2.9 – 2.10). Неизвестный импеданс Z_x рассчитывается из известных величин напряжения и силы тока. Сила тока известна из показаний вольтметра, подключенного параллельно с резистором с точно известным малым сопротивлением.

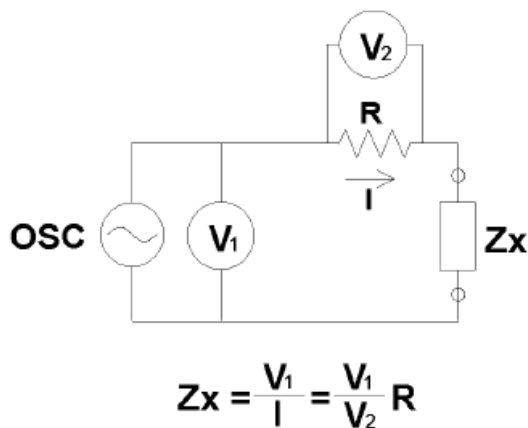


Рис.2.9 Схема I-V метода.

Хотя методы RF I-V и I-V основаны на одном принципе, практически они осуществляются по-разному. При реализации метода RF I-V используется измерительная цепь с подобранным сопротивлением (50 Ом) и прецизионный коаксиальный порт для работы на высоких частотах. Используют два различных типа расположения вольтметра и амперметра, которые используют для измерений низких и высоких значений импеданса.

Импеданс тестируемого устройства (ТУ) рассчитывают из измеренных значений напряжения и силы тока, как показано на рисунке. Сила тока, который протекает через ТУ, рассчитывается из значения падения напряжения на низкоомном резисторе. На практике используют трансформатор с низкими

потерями вместо такого резистора. Однако его использование ограничивает область используемых рабочих частот с нижней стороны.

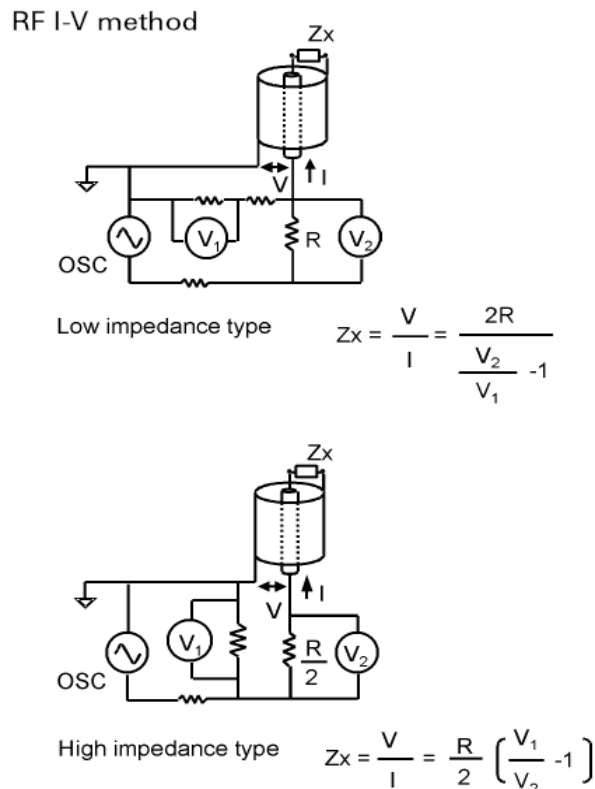


Рис.2.10 Схема радиочастотного RF I-V метода.

2.1.4 Метод сетевого анализа

В данном методе определяют коэффициент отражения из соотношения набегающего сигнала к отраженному. Для детектирования отраженного сигнала используют направленный ответвитель или мостик, и сетевой анализатор для подвода и измерения сигналов. Из-за того, что в таком методе измеряется отраженный сигнал, он оказывается неприменим в высокочастотном диапазоне.

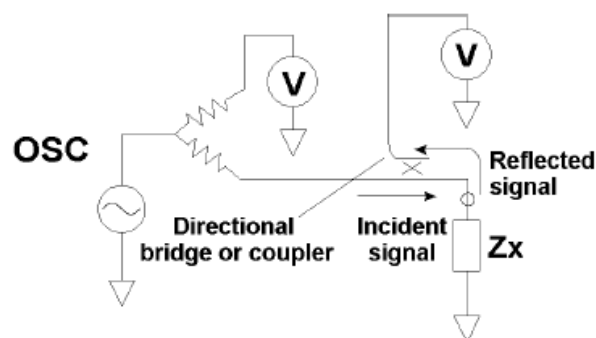


Рис.2.11 Схема метода сетевого анализа.

2.1.5. Метод автобалансировочного моста

В данном методе, ток, протекающий через ТУ, протекает также через резистор R . В точке L поддерживается нулевой потенциал (его называют «виртуальным заземлением»), т.к. ток, протекающий через резистор R уравнивается током, протекающим через ТУ с помощью I-V конвертера-усилителя. Импеданс ТУ измеряют на верхней клемме параллельно R .

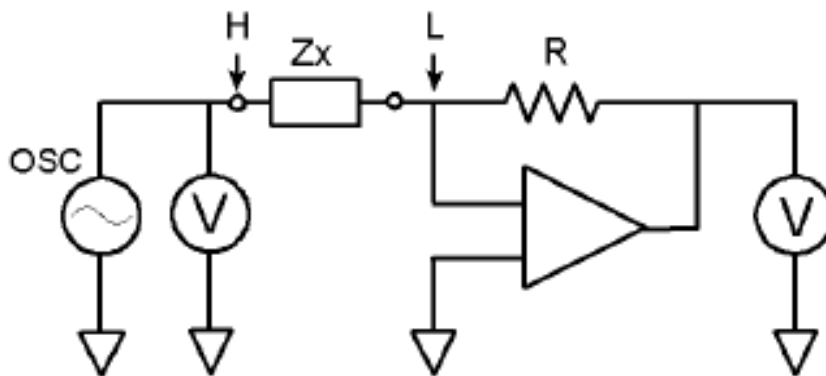


Рис.2.12. Схема метода автобалансировочного моста.

На практике в различных устройствах конфигурация используемого автобалансировочного моста несколько отличается. В обычных RLC-метрах, работающих при низких частотах, обычно <100 кГц, использованы простые операционные усилители для I-V конвертера. У этого типа приборов невысокая точность измерений на высоких частотах из-за наличия пределов в работе усилителя. В RLC-метрах и анализаторах импеданса, работающих в широком диапазоне частот, используются I-V конвертеры, состоящие из сложного детектора нуля, фазового детектора, интегратора (контурный фильтр) и векторного модулятора для обеспечения высокой точности измерений в широком диапазоне частот (более 1 МГц). Такое устройство корректно работает до частот около 100 МГц.

В таблице 2.1 приведены достоинства и недостатки описанных методов.

Табл.2.1 Методы измерения импеданса

Метод	Преимущества	Недостатки	Частотный диапазон	Применение
Мостовой метод	Высокая точность. Широкий диапазон рабочих частот благодаря использованию различных типов мостов. Низкая стоимость.	Необходимость ручной балансировки моста. Узкий диапазон рабочих частот при использовании конкретного типа моста.	От постоянного тока до 300 МГц	Обычные лабораторные исследования
Резонансный метод	Высокая точность определения Q до высоких значений.	Необходимость в настройке для достижения резонанса. Невысокая точность измерения импеданса.	10 кГц - 70 МГц	Измерение импеданса с высокими значениями Q .
I-V метод	Использование заземленных устройств. Метод пригоден для исследовательских задач.	Диапазон рабочих частот ограничен типом используемого трансформатора.	10 кГц - 100 МГц	Использование заземленных устройств.
RF (радиочастотный) I-V метод.	Высокая точность и широкий диапазон измерений импеданса при высоких частотах.	Диапазон рабочих частот ограничен типом используемого трансформатора.	1 МГц – 3 ГГц.	Определение значений RF компонент.
Метод сетевого анализа.	Широкий диапазон рабочих частот. Высокая точность измерений даже в случае, когда	Необходима перекалибровка при смене частоты. Узкий диапазон рабочих частот.	300 кГц и выше	Определение значений RF компонент.

	измеряемый импеданс сопоставим с характеристическим импедансом.			
Метод автобалансировочного моста.	Широкая область рабочих частот. Высокая точность измерений в широком диапазоне частот. Использование заземленных устройств.	Недоступны высокие частоты.	20 Гц – 110 МГц.	Измерение значений общих параметров.

Применение аналогового метода измерений в современных приборах позволяет использовать четырехзондовые ячейки в нескольких вариантах, в зависимости от цели эксперимента и особенностей исследуемых объектов (рис. 2.13).

Последовательно рассмотрим возможные варианты:

а) два электрода, четыре зонда. Рабочий электрод (Work), противоэлектрод (Counter) и оба электрода сравнения (Ref и Comp) расположены на торцевых поверхностях образца с известными геометрическими размерами. Это позволяет с высокой точностью определить удельную электропроводность исследуемого вещества. При такой схеме в общий импеданс ячейки вносят вклад процессы на двух границах раздела электрод/электролит.

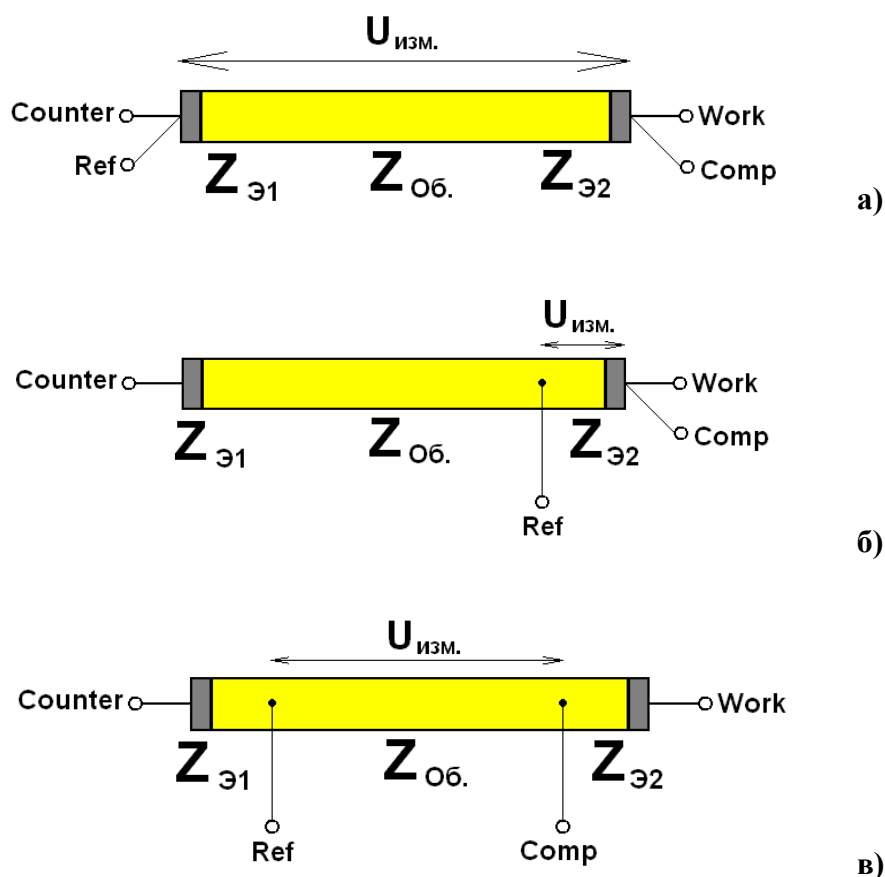


Рис.2.13. Варианты использования четырехзондовой измерительной ячейки.

б) трехзондовый метод. Рабочий электрод (Work) и рабочий электрод сравнения (Comp) расположены на одной из торцевых поверхностей образца, противоэлектрод (Counter) – на другой торцевой поверхности, а противоэлектрод сравнения (Ref) помещен на некотором расстоянии от нее (достаточном большом, чтобы в этой геометрической области не сказывались процессы, происходящие на соответствующей границе электрод/электролит. В этом случае общий импеданс ячейки включает импеданс электролита (с погрешностью, вносимой вследствие некоторой неопределенности геометрического положения противоэлектрода сравнения Ref) и импеданс только одной границы раздела электрод/электролит.

в) четырехзондовой метод. Рабочий электрод (Work) расположен на торцевой поверхности образца, рабочий электрод сравнения (Comp) – на некотором расстоянии от нее; противоэлектрод (Counter) – на другой торцевой

поверхности образца, а противэлектрод сравнения (Ref) – на некотором расстоянии от нее. Такая схема расположения электродов позволяет выделить только частотную зависимость процессов, происходящих в электролите, и исключить процессы на границах электрод/электролит. Однако точность определения удельной электропроводности электролита при этом уменьшается.

Во всех вариантах использования четырехзондовой ячейки из общего импеданса ячейки исключается импеданс токоподводов, что повышает точность полученных данных.

2.2 Анализ инструментальных ошибок

При исследовании импеданса необходимо проводить анализ, и по возможности, исправление ошибок измерения, возникающих при пользовании измерительными инструментами: электрохимической ячейкой, соединительными проводами, усилителями, шунтовыми сопротивлениями. Эти оценки существенны как в среднечастотном диапазоне, так и в области высоких частот, где инструментальные ошибки значительно возрастают.

2.2.1 Собственная индуктивность

В измеряемом эквивалентном импедансе электрохимического объекта всегда участвует собственная индуктивность электрохимической ячейки, определяемая средней эффективной линией тока в цепи исследуемый электрод-электролит-электрод сравнения, даже в случаях, когда влияние индуктивности соединительных проводов полностью устранено. Влияние индуктивности особенно сильно при высоких частотах. При этом понятие «высокие» имеет относительный характер и зависит от величины адмиттанса объекта.

2.2.2 Соединительные провода

Провода, соединяющие измерительную ячейку с измерительной аппаратурой, вносят свой вклад в измеряемый импеданс. Основные подходы для устранения этого источника ошибок имеют инструментальный характер:

применение четырех зондовых схем измерения с отдельными проводами для тока и напряжения; экранировка проводов; установка предусилителей в непосредственной близости к ячейке.

Если эти меры не применены или являются неэффективными, то необходимо ошибки, порожденные соединительными проводами, исправить численно на этапе предварительной обработки данных.

Для низкоомных объектов преобладает ошибка, обусловленная аддитивным импедансом, значение которого можно оценить при измерении в режиме короткого замыкания (без ячейки), и после этого вычесть из измеренного импеданса. Для высокоомных систем ошибка возникает от аддитивного адмиттанса, в отношении которого можно использовать аналогичный подход.

2.2.3 Входные импедансы

Обычно входные импедансы измерительных усилителей, используемых в импедансометрии (входные импедансы усилителей напряжения и адмиттансы преобразователей тока), достаточно высоки. В области средних и высоких частот, однако, величины входных импедансов изменяются существенно и их значения снижаются, причем, прежде всего, начинают проявляться фазовые искажения.

Порожденные этими факторами ошибки следует учитывать при проведении как измерений на высокоомных объектах, так и при измерениях тока через объект с использованием преобразователя ток-напряжение.

2.2.4 Передаточные функции измерительной системы

Система измерения импеданса, состоящая из каналов тока и напряжения, имеет собственные передаточные функции, которые тоже частотно-зависимые. Отклонения этих функций от их заданных идеальных значений приводят как к постоянноточковым, так и к частотным ошибкам. Обычно эти ошибки

нормированы производителем измерительного потенциостата в определенных частотно-зависимых пределах.

2.2.5 Калибрование измерительного тракта

Решение данной проблемы можно получить при полной калибровке измерительного тракта, т.е. путем калибровочных измерений на эталонной эквивалентной ячейке. Эталонная ячейка должна быть составлена из максимально «безиндуктивных» сопротивлений и из «безиндуктивных» емкостей с минимальным значением потерь.

В области низких и инфранизких частот ошибки измерения обусловлены нестационарностью объекта и возрастают с уменьшением частоты.

Глава 3. Моделирование электрохимического импеданса

Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильности интерпретации результатов, которая усложняется тем, что эквивалентная схема ячейки (т.е. схематическое представление последней в виде комбинации сопротивлений и емкостей), как правило, неизвестна и, по сути, образец с примыкающими электродами представляет собой электрический «черный ящик». Основная цель при исследовании импеданса электрохимических и твердотельных систем заключается в получении информации об электродных процессах, т.е. процессах, протекающих на границе раздела электрод/электролит.

Интерпретация электрохимического импеданса – необъятная, детально разработанная и сложная область. Опишем важнейшие принципы, применяемые в этом случае, которые можно сформулировать следующим образом:

1. Электрический двойной слой на границе раздела электрод/электролит обладает, вследствие его молекулярной толщины, значительной емкостью $C_{д.с.}$, которая должна быть заряжена перед протеканием любого фарадеевского тока. Типичная величина $C_{д.с.}$ составляет $1 \cdot 10^{-6}$ Ф/см². Емкость двойного слоя последовательно соединена с сопротивлением образца. В поликристаллических материалах общее сопротивление образца представляет собой сумму объемного сопротивления зерен $R_{об.}$ и сопротивления границ зерен $R_{з.з.}$. $R_{з.з.}$ шунтировано емкостью границ зерен $C_{з.з.}$, величина которой обратно пропорциональна толщине межзеренного граничного слоя.

Емкость плоского конденсатора определяется выражением,

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A d^{-1} \quad (3.1)$$

здесь A — площадь обкладок, d — расстояние между ними, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8.85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см, ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей пространство между обкладками. Обычно $C_{з.з.} = 10^{-9}$ Ф = 1 нФ, тогда как

сопротивление границ зерен трудно характеризовать типичной величиной. Как правило, удельное сопротивление (т.е. сопротивление, отнесенное к единичной длине) границ зерен больше, чем объемное сопротивление кристалла, но так как границы зерен могут быть на несколько порядков тоньше самих зерен, то в действительности $R_{г.з.}$ может быть и меньше, чем $R_{об.}$ Величины сопротивлений $R_{об.}$ и $R_{г.з.}$ почти всегда сильно зависят от температуры, тогда как для емкостей эта зависимость не характерна. Объемное сопротивление $R_{об.}$ шунтировано объемной емкостью $C_{об.}$, связанной с геометрической емкостью образца (или ячейки) C_o и диэлектрической проницаемостью твердого электролита соотношением

$$\varepsilon = C_{об.} / C_o \quad (3.2)$$

Применяя представления и термины, принятые для диэлектриков (например, термин «диэлектрическая проницаемость») к ионным проводникам, следует делать это осторожно. Заметим, что две сравниваемые группы веществ имеют отличные электрические свойства. Диэлектрическая проницаемость твердых электролитов характеризует их, когда отсутствуют перемещения ионов на большие расстояния. Экспериментально величина ε может быть найдена из измерений на переменном токе, если частота настолько велика, что направление приложенного электрического поля меняется прежде, чем ионы смогут значительно сдвинуться с места. Типичные значения ε лежат в интервале от 5 до 20. Если принять геометрическую постоянную ячейки равной 1, то $\varepsilon = C_{об.} / \varepsilon_o$, откуда $C_{об.} \approx 10^{-12}$ Ф (≈ 1 пФ).

2. Скорость последующей реакции может лимитироваться переносом заряда, диффузией электроактивного вещества в реакционный слой или обоими этими стадиями.

3. При очень высоких частотах остаточное сопротивление соответствует сопротивлению объема раствора между электродами.

4. Диффузионный импеданс часто называют импедансом Варбурга Z_w и представляют в виде последовательно соединенных сопротивлений и

конденсатора. Здесь необходимо соотносить компоненты электрической цепи с механическими объяснениями свойств электродов.

Построение импедансной модели является основным этапом изучения данного физического явления. Модель отражает основные свойства исследуемого объекта и служит для предсказания его поведения в различных условиях.

Структурные импедансные модели являются гибкими и оперативными рабочими моделями. Кроме полной количественной информации о поведении исследуемого объекта в частотной области, они должны нести информацию о физике процессов, протекающих в данном объекте. Поэтому такие модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам.

Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем для моделирования импеданса вполне естественно.

С учетом сказанного, исследование импеданса электрохимической системы должно включать в себя следующие этапы:

1. составление (синтез) эквивалентных схем, т.е. выражение кинетических параметров электрохимических реакций и физических процессов на электроде через элементы электрических схем – активные сопротивления (R), емкости (C) и индуктивности (L).
2. экспериментальное определение импеданса электродов при вариации частоты переменного тока.
3. нахождение эквивалентной схемы электрода из экспериментальных данных и сопоставление полученных результатов с расчетными эквивалентными схемами, дающими связь химических и электротехнических параметров.

3.1 Основные структурные элементы эквивалентных схем

3.1.1 Сопротивление

Сопротивление является основным структурным элементом в импедансных моделях. По традиции, сопротивление обозначается символом R и связывает протекающий через него ток I с возникающим на нем падением напряжения E в виде простого соотношения

$$E_R = R * I, \quad (3.3)$$

представляющего закон Ома. В частотной области

$$Z_R(j\omega) = R, \quad (3.4)$$

т.е. импеданс этого элемента имеет только вещественную составляющую, которая частотно независима:

$$\operatorname{Re} Z_R = R, \operatorname{Im} Z_R = 0$$

На рис. 3.1. показана его импедансная диаграмма. Физический смысл элемента состоит в моделировании пропорциональной зависимости между параметрами состояния – током и напряжением. В частотной области элемент отражает также и отсутствие задержки (отсутствие сдвига фаз) между этими параметрами.

Элемент в виде сопротивления широко используется в электрохимическом смысле: для моделирования сопротивления электролита, для изображения перехода зарядов через двойной электрический слой и для моделирования эффективной скорости этого перехода, а также и в более сложных случаях – для формального моделирования каких-либо пропорциональных соотношений.

3.1.2 Емкость

Емкость – еще один основной модельный элемент. Во временной области она характеризует соотношение

$$E_c(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + E_c(t_0), \quad (3.5)$$

где величина емкости C является коэффициентом пропорциональности между напряжением E_c и интегралом тока, протекающего через емкость. В частотной области это соотношение соответствует зависимости

$$Z_c(j\omega) = (j\omega C)^{-1} = -j(\omega C)^{-1} \quad (3.6)$$

где Z_c содержит лишь реактивный компонент, который для положительных значений C отрицателен, т.е. изображает отставание по фазе на $\pi/2$. При этом с увеличением частоты импеданс пропорционально уменьшается.

На рис. 3.2 показана диаграмма для Z_c . Прямой физический смысл этого элемента следует из соотношения (3.5) и состоит в том, что напряжение на элементе пропорционально накопленному в нем заряду, т.е. элемент C моделирует накопление зарядов. В более общем смысле он моделирует аккумуляирование заряженных частиц или вещества или задержку одного процесса по отношению к другому.

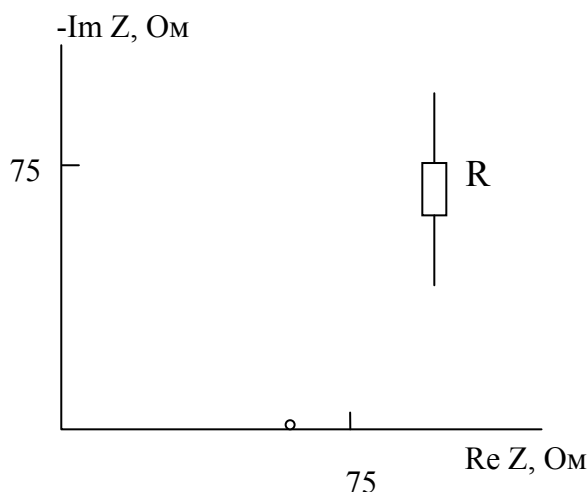


Рис.3.1. Импедансная диаграмма резистивного элемента R , $R=60$ Ом. Логарифмическая развертка частот.

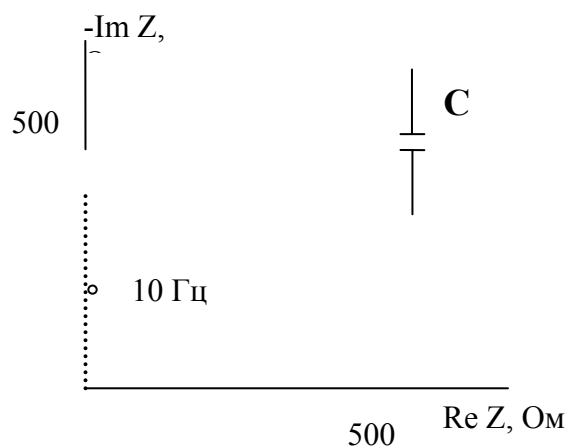


Рис.3.2. Импедансная диаграмма емкостного элемента C . $C=10^{-3}$ Ф. Логарифмическая развертка частот.

2.1.3 Индуктивность

Элемент индуктивности L связывает ток с напряжением с помощью следующего соотношения:

$$U_L(t) = L \frac{di(t)}{dt}, \quad (3.7)$$

в котором напряжение на элементе L пропорционально производной тока. В частотной области формула для импеданса запишется в виде:

$$Z_L(j\omega) = j\omega L \quad (3.8)$$

где Z_L содержит лишь реактивный компонент, который положителен для $L > 0$, т.е. изображает опережение по фазе на $\pi/2$ (рис.3.3).

С увеличением частоты Z_L пропорционально увеличивается.

Исходный физический смысл индуктивности отражает взаимосвязь энергии магнитного поля с соответствующим электрическим током. В импедансном анализе этот элемент индуктивности используется непосредственно при учете как самоиндукции соединяющих проводов, выводов ячейки, так и собственной индуктивности исследуемого объекта.

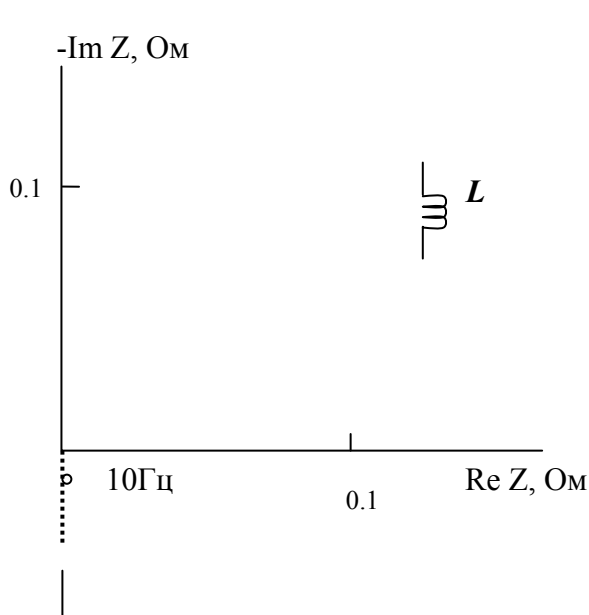


Рис.3.3. Импедансная диаграмма индуктивного элемента L . $L=10^{-6}$ Г.

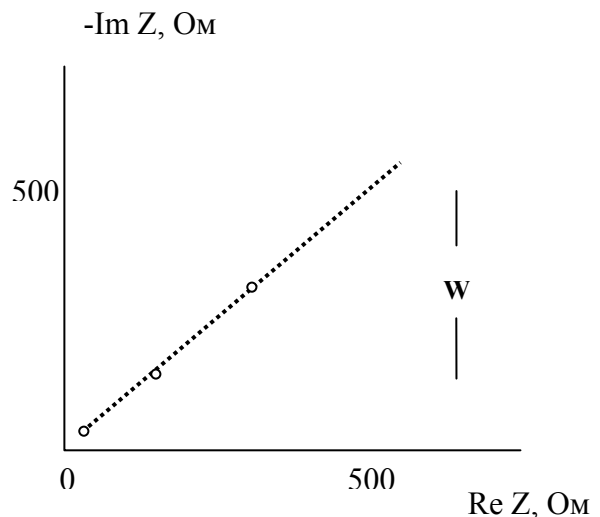


Рис.3.4. Импедансная диаграмма диффузионного элемента типа Варбурга.

3.1.4 Диффузионный импеданс

Импеданс Варбурга. Этот элемент W введен Варбургом для изображения импеданса идеальной линейной полубесконечной диффузии, которая во временной области подчиняется закону Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (3.9)$$

В частотной области выражение для соответствующего импеданса будет иметь вид:

$$Z_w(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j) \quad (3.10)$$

Этот импеданс содержит вещественную и мнимую составляющие, которые равны между собой и определяют сдвиг по фазе на $\pi/4$, являющихся частотно независимыми. Модуль импеданса уменьшается с увеличением частоты в соответствии с (3.10). Здесь λ – коэффициент пропорциональности, и его можно назвать коэффициентом Варбурга.

С другой стороны, решение уравнения (3.9) с учетом электрохимических параметров приводит к выражению

$$Z_w(j\omega) = k_f(j\omega D_0)^{-1/2} = k_f(\omega D_0)^{-1/2}(1-j), \quad (3.11)$$

что позволяет установить соотношение между параметром λ структурного элемента W и электрохимическими параметрами

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2}, \quad (3.12)$$

где k_f - константа скорости окислительной реакции, которая протекает на электродной поверхности, а D_0 - коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества.

При протекании окислительно-восстановительной реакции импеданс определяется константами скорости как окисления k_f , так и восстановления k_b , а также коэффициентами диффузии D_0 и D_R . В этом случае

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2}. \quad (3.13)$$

Видно, что раздельное определение этих четырех электрохимических параметров лишь на основе импедансного анализа невозможно.

На рис.3.4. показана диаграмма импеданса Варбурга.

Следует отметить, что диффузионный импеданс типа Варбурга имеет одну особенность, связанную с его аддитивностью, которая предопределена в исходной гипотезе. Эта гипотеза предполагает и устанавливает, что моделируемая линейная диффузия полубесконечна, т.е. условия эксперимента

таковы, что исследуемый синусоидальный режим диффузионного процесса никогда не достигает границы диффузионного слоя. Так как в реальных объектах слои с бесконечной толщиной не существуют, то использование такой модели означает лишь, что исследуемые синусоидальные частоты недостаточно низки, чтобы обеспечить проникновение диффузионной синусоидальной волны до границы реального диффузионного слоя.

Из такой постановки вытекает два следствия:

1. экстраполяция диффузионного импеданса Варбурга на частоту $\omega \rightarrow 0$, т.е. на постоянный ток, является незаконной. Она противоречит постановке, из которой выведен этот элемент, и поэтому, приводит к ошибочным результатам.
2. импедансный элемент Варбурга имеет определенный вход, но не имеет выхода, т.е. он имеет нулевую аддитивность на выходе. Это следует из априорного принятия полубесконечной диффузии, т.е. того, что синусоидальная волна не доходит до конца диффузионного слоя. Следовательно, она не может затронуть процессы, которые следуют за диффузией, и в таком случае присоединение другого элемента после элемента Варбурга нелогично и ошибочно. Данная особенность элемента W часто забывается, что приводит к принципиально ошибочным результатам.

Конечный диффузионный импеданс. Этот элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. По традиции в литературе он обозначается как BW .

Решение этой задачи имеет следующий вид:

$$Z_{BW}(j\omega) = R_{ct} k_f (j\omega D_0)^{-1/2} \text{th}(j\omega \delta_N^2 / D_0)^{1/2}, \quad (3.14)$$

где R_{ct} – сопротивление переноса заряда, k_f – константа скорости окислительной реакции, D_0 – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества; δ_N – толщина диффузионного слоя Нернста.

Конечный диффузионный импеданс имеет интересные свойства. При $\omega \rightarrow \infty$ импеданс элемента BW (3.14) стремится к импедансу Варбурга Z_W (3.10). То же соотношение справедливо и для $\delta_N \rightarrow \infty$, причем Z_{BW} по определению переходит в диффузионный импеданс для полубесконечной диффузии.

При $\omega \rightarrow 0$ импеданс Z_{BW} стремится к конечному, вещественному значению, что демонстрирует эквивалентность между ограниченным диффузионным процессом и конечной проводимостью.

На рис. 3.5 представлена импедансная диаграмма такого элемента BW . Видно, что при высоких частотах диаграмма хорошо аппроксимируется линейной диаграммой импеданса Варбурга. С уменьшением частоты диаграмма описывает небольшой «горб» над линией W , после чего плавно, почти по траектории полуокружности, снижается до предельного значения при $\omega \rightarrow 0$.

Следует отметить, что с точки зрения модели элемент BW является трехполюсником, имеющим вход, выход и общий ноль (заземление).

Физический смысл элемента BW заложен в уравнении (3.14). Элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. При этом определении заранее принимается, что действительный профиль диффузии замене линейным профилем с эквивалентной толщиной (гипотеза Нернста). Наличие такого упрощенного приближения объясняет присутствие упомянутого «горба» на импедансной диаграмме.

3.1.5 Элемент постоянной фазы (CPE)

Элемент постоянной фазы (CPE) является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса обширного класса электрохимических систем. Этот элемент может отражать как экспоненциальное распределение параметров данной электрохимической реакции, связанной с преодолением энергетического барьера при переносе заряда и массы, так и импедансное поведение, вызванное фрактальной структурой поверхности исследуемого электрода. С другой стороны, CPE может представлять собой формальное

описание, которое дает лишь внешнее, качественное подобие с импедансом объекта более сложной физической природы.

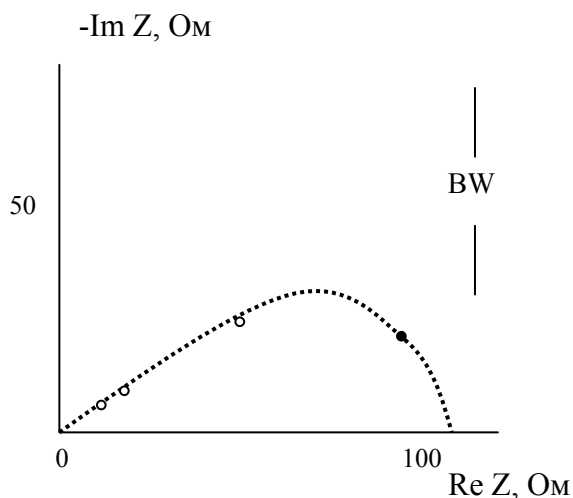


Рис.3.5. Импедансная диаграмма конечного элемента Варбурга (*BW*) для случая конечной диффузии

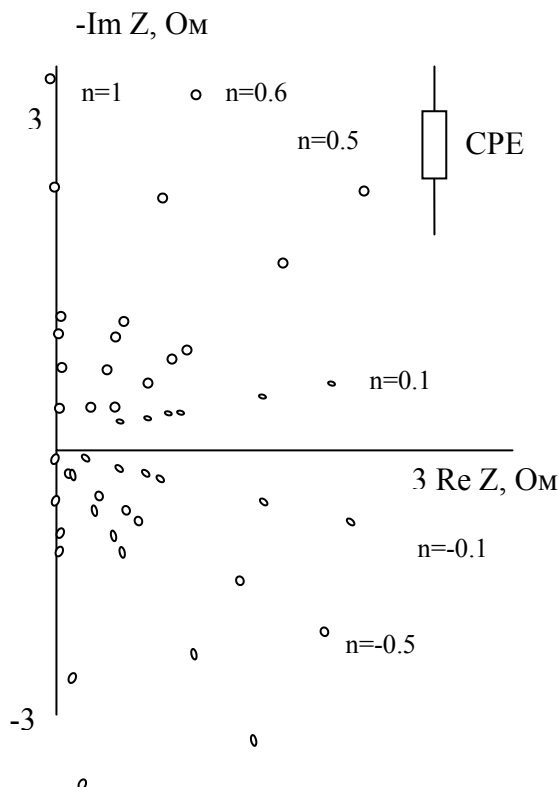


Рис.3.6. Импедансные диаграммы элемента постоянной фазы *CPE* в зависимости от экспоненциального фактора n $A=1$.

В этом случае *CPE* является самой простой моделью, которая лишь формально аппроксимирует более сложное распределение параметров объекта. Вот почему поиски физического смысла в этих случаях полностью несостоятельны.

В самом общем смысле поведение элемента *CPE* можно рассматривать как проявление свойств фрактальности в пространстве частот. Таким, например, является случай диффузии, управляемой неидеальным вторым законом Фика.

Самое простое описание импеданса элемента с постоянной фазой можно выразить как $Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, (3.15)

где A – фактор пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение.

Для целых значений $n=1, 0, -1$ элемент CPE вырождается до классических элементов с сосредоточенными параметрами C, R, L . Для $n=0.5$ CPE дает импеданс Варбурга в чистом виде. Для промежуточных значений n CPE описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C, R, L и W с распределенными параметрами. Это еще раз подчеркивает тот факт, что элемент CPE имеет высокую степень обобщенности, т.е. он может моделировать как элементы с сосредоточенными параметрами, так и элементы, параметры которых подчиняются определенному закону распределения.

На рис. 3.6. показаны многообразие импедансного поведения элемента CPE , а также его некоторые основные свойства моделирования в зависимости от значения экспоненциального фактора n .

Очевидно, что для $n = 1 - \varepsilon$, где $0 \ll \varepsilon < (0.1-0.2)$ (область C) CPE дает импеданс чистого или распределенного емкостного элемента. Для $n = 0.5 \pm \varepsilon$ (область W), CPE моделирует импеданс идеальной или деформированной диффузии. Для $n = 0 \pm \varepsilon$ (область R), CPE описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента. Здесь следует подчеркнуть, что даже при очень малых отклонениях n от нуля CPE отражает частотную зависимость, хотя и небольшую.

Для $n = -1 \pm \varepsilon$ (область L) CPE моделирует импедансное поведение чистого или искаженного индуктивного элемента. Более трудным для физического толкования является случай для $n = -0.5 + \varepsilon$, который оказывается формально квадратурным случаем чистого импеданса Варбурга. Случаи отрицательных значений n можно связать с поведением диссипативного элемента, аккумулирующего индуктивную энергию.

Коэффициент A имеет формальное значение фактора пропорциональности, однако для целых или дробных значений n A приобретает определенный физический смысл и размерность емкости (C), коэффициента Варбурга (λ), сопротивления (R) и индуктивности (L).

В ряде случаев элемент CPE описывает естественное физическое поведение комплексной проводимости в объеме твердого или полимерного электролита. Множество экспериментов подтверждает это поведение. Необходимо отметить, что CPE представляет собой полубесконечный элемент, подобный элементу W . Заранее принимается, что CPE моделирует импеданс однородного слоя бесконечной толщины, т.е. с толщиной, существенно превышающей глубину проникновения синусоидальной волны, определенной самой низкой экспериментальной частотой.

Вопрос об аддитивности для элемента CPE требует особого рассмотрения. В общем случае как полубесконечный элемент CPE имеет только вход, по отношению к которому существует полная аддитивность. В этом смысле CPE не имеет выхода, т.е. не обладает аддитивностью на выходе. Отклонение от этого правила проявляют CPE с целыми значениями коэффициента n и тогда CPE превращается в элемент с сосредоточенными параметрами, имеющий стандартную аддитивность.

При расширении диапазона в области низких частот, однако, наблюдаются значительные отклонения от поведения чистого CPE . Одно из важных объяснений этих отклонений содержится в гипотезе о том, что инфранизкочастотная волна синусоидального возмущения состояния системы проникает все глубже и достигает граничной поверхности объекта, имеющего конечную толщину. Это требует создания теоретической модели элемента с постоянной фазой и с конечной толщиной.

3.1.6 Конечный элемент постоянной фазы (BCPE)

Рассмотрим импеданс образца конечной толщины, элементарный объем которого имеет комплексную проводимость, описываемую элементом постоянной фазы CPE .

Если принять, что объем образца однороден по отношению к импедансу и что при постоянном токе образец имеет конечную проводимость, то можно сформулировать следующие три допущения:

- проводимость элементарного объема представляет собой *CPE*

$$y_i(j\omega) = a_i(j\omega)^{n_i}, \quad (3.16)$$

где $y_i(j\omega)$ - объемная проводимость отрезка с порядковым номером i ; a_i и n_i – параметры модели *CPE*;

- объем однороден, следовательно,

$$y_i(j\omega) = y_{i\pm 1}(j\omega); \quad a_i = a_{i\pm 1}; \quad n_i = n_{i\pm 1} \quad (3.17)$$

- для постоянного тока проводимость является конечной, т.е.

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(j\omega) = R_0 \quad (3.18)$$

Эти три допущения достаточны для полного определения задачи и для вывода формулы, описывающей импеданс элемента рассматриваемого типа (*BSP*). Решение этой задачи приводит к выражению для импеданса *BSP*

$$Z_{BSP}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n} \operatorname{th}(R_0 A(j\omega)^n) \quad (3.19)$$

Это выражение представляет в явном виде импеданс ограниченного элемента с постоянной фазой и конечной проводимостью при $\omega \rightarrow 0$.

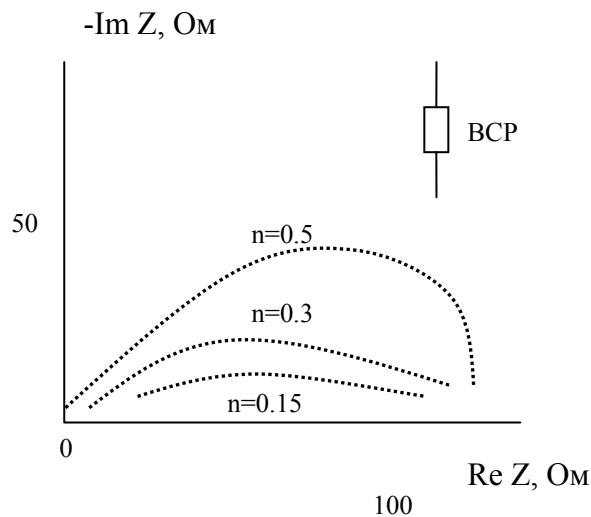


Рис.3.7. Импедансная диаграмма конечного элемента постоянной фазы *BSP* в зависимости от экспоненциального фактора n .

На рис. 3.7. показано типичное импедансное поведение элемента *BSP*, полученное на основе аналогичного выражения (3.19).

Рассмотрим некоторые основные свойства элемента *BSP*.

Обобщение импеданса CPE . При достаточно высоких частотах импеданс BSP соответствует классическому элементу постоянной фазы (CPE). На основе численного исследования, при максимальной скалярной ошибке в 1%, получено следующее эмпирическое соотношение для граничной частоты в высокочастотной области:

$$\omega_1 \approx \left[2.7 / (AR_0) \right]^{1/n} \quad (3.20)$$

Обобщение импеданса элемента активного сопротивления R . Для частот ниже определенной граничной частоты импеданс BSP (3.19) можно свести с определенной точностью к чистому сопротивлению.

Численное исследование показывает, что для $\varepsilon < 1\%$ получается аналогичная эмпирическая зависимость для нижней граничной частоты

$$\omega_2 \approx \left[0.14 / (AR_0) \right]^{1/n} \quad (3.21)$$

Обобщение для импеданса диффузии в слое с конечной толщиной.

Аналогично элементу CPE , который как обобщенный элемент может описывать импеданс диффузии в слое с бесконечной толщиной, элемент BSP может моделировать для $n=0.5$ импеданс диффузии в слое с конечной толщиной (конечный диффузионный импеданс элемента BW).

Из выражения для импеданса элемента BSP (3.19) при $n=0.5$ получается уравнение (3.14) для элемента BW .

Сравнение соотношений (3.20) и (3.21) показывает, что диапазон поведения типа BSP является достаточно широким – больше двух декад для диффузионного поведения ($n=0.5$) и больше пяти декад для классического импеданса Де Леви, примененного к цилиндрическим пористым структурам.

Предельные топологические соотношения. Анализ аппроксимирования с помощью импеданса BSP элементов CPE и R при $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$ приводит к интересным свойствам в этих предельных областях. Известно, что для данного значения n импеданс CPE представляет прямые линии (в координатах $Re, -Im$) с

угловым коэффициентом $\alpha = n\pi/2$. При $\omega \rightarrow 0$ диаграмма импеданса ВСП плавно спускается к реальной оси. Асимптота диаграммы образует с осью угол $\beta = 2\alpha$.

Вопрос об аддитивности и здесь имеет существенное значение. Элемент ВСП трехполюсен, т.е. имеет вход, выход и общий ноль. По отношению ко входу ВСП стандартно аддитивен. Эта простая аддитивность неприменима к выходу.

Как показывают проведенные исследования, модель (3.19) действует вполне удовлетворительно для значений n в интервале 0-0.6. Для больших значений n (0.7-1) модель не дает адекватные диаграммы импеданса. Этот результат следует ожидать, так как он является прямым следствием принятого допущения (3.17), которое постулирует, что исследуемый объект является проводником.

Условие $n \rightarrow 1$ равносильно требованию к объекту как к идеальному изолятору, что противоречит упомянутому выше допущению.

Модель ВСП (3.19) также идеализирована. Эта идеализация заключается в допущении однородности объема образца. Естественно, для ряда случаев такая аппроксимация приемлема, однако можно ожидать, что для многих других случаев такое допущение является неадекватным. Следовательно, возникает проблема построения неоднородной модели объема с поведением типа *CPE* и с конечной толщиной.

3.2 Неоднородные элементы

Рассмотренные в предыдущем разделе модельные элементы описывают импеданс однородных образцов. При их выводе заранее принято, что объем этих образцов однороден в импедансном смысле. Эта рабочая гипотеза не только имеет учебный характер, но в ряде случаев может представлять собой приемлемое приближение к реальности. В общем случае, однако, исследуемый образец неоднороден, т.е. свойства его объема изменяются в направлении координаты реакции. Для осуществления лучшего приближения импедансных

моделей к реальным объектам необходимо развивать технику моделирования неоднородных элементов и систем.

Общее решение этой задачи в явном виде принципиально невозможно. Вот почему в данном случае необходимо прибегать к численным решениям, т.е. к моделированию посредством численных неоднородных моделей.

Построение таких моделей основывается на принципе частично линейной аппроксимации, при которой предполагается, что образец состоит из отдельных внутренне однородных слоев с постоянными параметрами. Модель состоит из отдельных звеньев также с постоянными параметрами. Структура каждого звена должна соответствовать частному дифференциальному уравнению, описывающему соответствующий пространственный слой. Таким образом, внутренние звенья модели отражают объемные процессы, протекающие в объекте, а внешние звенья соответствуют уравнениям, описывающим соответствующие краевые условия. Этот тип моделей может представить импеданс предельно сложных процессов. Необходимая точность аппроксимации достигается путем увеличения числа звеньев.

Обсуждая физическую сущность таких моделей, составляемых из звеньев, необходимо отметить, что каждое звено моделирует данный локальный физический процесс. Целью этого моделирования является теоретическая симуляция соответствующей модели импедансной диаграммы. Все модельные звенья должны отвечать только одному требованию – быть вычисляемыми.

3.2.1 Неоднородная модель диффузии (*NUD*)

Эта модель представляет импеданс линейного диффузионного процесса, который протекает в неоднородном слое с конечной толщиной. В каждой точке объема слоя соблюдается закон Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (3.22)$$

где коэффициент диффузии D является заданной функцией реакционной координаты x . Уравнение (3.22) может быть записано при помощи конечных приращений:

$$\Delta^2 c / \Delta x^2 = D_i^{-1}(x) (\partial c / \partial t) \quad (3.23)$$

где D_i – среднее значение $D(x)$ на отрезке Δx_i .

Для однородной среды данная модель в точности соответствует модели элемента BW . Импедансная диаграмма диффузионных процессов, протекающих в неоднородной среде, показана на рис. 3.10.

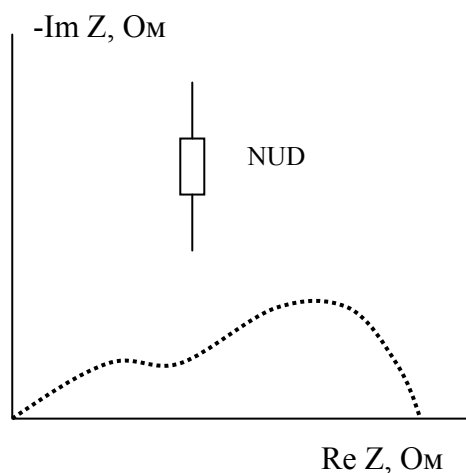


Рис.3.8. Импедансная диаграмма неоднородного диффузионного элемента NUD

В общем случае появление неомогенной диффузии, моделирование которой осуществляется при помощи элемента NUD , может быть вызвано двумя основными причинами:

1. диффузия частиц через слой, характеризующийся неомогенностью, например, оксидный нестехиометричный слой, в котором отклонения от стехиометрии зависят от реакционной координаты.
2. диффузия в сильно разбавленном электролите в отсутствие фонового электролита. Известно, что в общем случае коэффициент диффузии является концентрационно зависимым. При низких концентрациях эта зависимость слаба и ею можно пренебречь. При низких концентрациях, однако, она сильно выражена и приводит к неомогенной диффузии, которую в первом приближении можно моделировать при помощи рассмотренной модели NUD .

3.2.2 Модель неоднородной объемной проводимости (NUC)

Эта модель описывает импеданс неомогенного слоя конечной толщины, элементарный объем которого имеет конечную проводимость, характеризующуюся своей специфической постоянной времени.

Модель *NUC* используется при моделировании проводимости твердых поликристаллических электролитов. Каждое элементарное звено состоит из сопротивления, изображающего конечную проводимость объемного слоя, и из параллельной емкости, формирующей вместе с сопротивлением постоянную времени этого объемного слоя. Полученная многозвенная модель точно соответствует так называемой структуре Войта. Это позволяет задавать какие-либо законы распределения, соответствующие определенным статистическим свойствам исследуемого объекта. На рис. 3.9 показана диаграмма импеданса этой модели. Видно, что диаграмма представляет собой деформированную полуокружность.

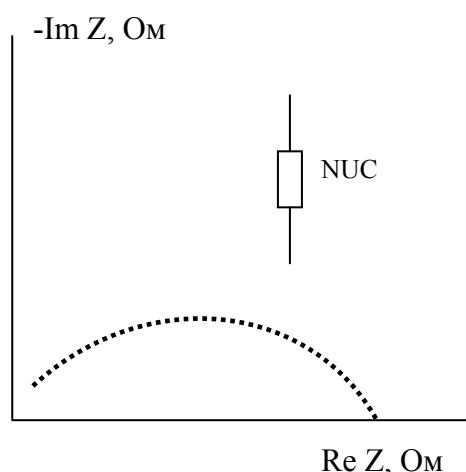


Рис.3.9. Импедансная диаграмма модели неоднородной проводимости (NUC)

Рассматриваемая здесь модель *NUC* одномерна, она учитывает только негомогенность по глубине координаты x . Более точное приближение к реальной негомогенности может быть достигнуто при помощи двумерной модели, состоящей из набора структур Войта, каждая из которых имеет свое распределение, например гауссово, но центры этих распределений тоже распределены по подобному закону.

3.2.3 Модель неоднородного фазового элемента (NUP)

Эта модель аппроксимирует импеданс неоднородного слоя конечной толщины, элементарный объем которого имеет комплексную проводимость, характеризующуюся постоянной фазой.

Если принять, что для $\omega \rightarrow 0$ рассматриваемый неомогенный слой имеет конечное сопротивление R_0 и его можно смоделировать с помощью цепочки из N звеньев с T -образной структурой, показанной на рис. 3.10, то в соответствии с принципом кусочной аппроксимации можно вычислить элементы каждого звена.

При равномерном распределении R_0 каждая горизонтальная ветвь

$$r_0 = R_0/2N \quad (3.24)$$

При заданном импедансе каждого звена, равном $Z_{i, CPE}$, так как звено однородное, вертикальная ветвь звена определяется выражением

$$X_i(j\omega) = \{[Z_{i,CPE}(j\omega) - r_0]^{-1} - [Z_{i,CPE}(j\omega) + r_0]^{-1}\}^{-1} \quad (3.25)$$

где

$$Z_{i,CPE}(j\omega) = A_i^{-1}(j\omega)^{-n_i} \quad (3.26)$$

Для полного моделирования элемента NUP необходимо, кроме R_0 и N , задать также профили изменения коэффициентов $Z_{i, CPE}$ в виде некоторой функции порядкового номера i :

$$A_i = f_1(i); \quad n_i = f_2(i) \quad (3.27)$$

Диаграмма, показанная на рис. 3.11, иллюстрирует этот подход.

Описанный способ позволяет осуществлять моделирование произвольных неомогенных образцов типа фазового элемента при соблюдении исходной гипотезы для конечной проводимости образца при нулевой частоте.

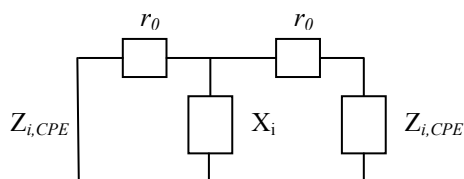


Рис.3.10. Модельное звено
неоднородного фазового
элемента (NUP)

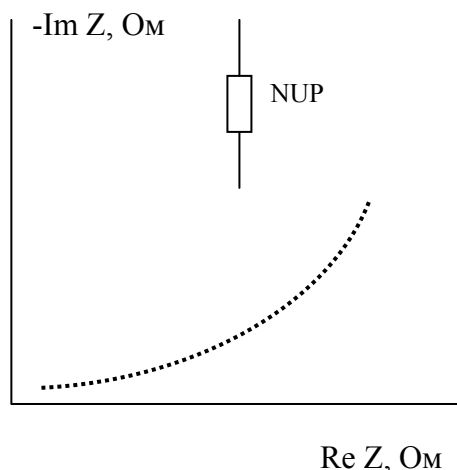


Рис.3.11. Импедансная диаграмма
неоднородного фазового элемента (NUP)

3.3 Основные структуры импедансных моделей

Описанные в предыдущих разделах структурные элементы моделируют импеданс отдельных элементарных электрохимических процессов. В реальных системах эти явления не существуют самостоятельно, а являются частью целостного процесса, который может включать как ряд электрохимических явлений, так и сопутствующие им химические, физические или электрические явления.

Так как импеданс представляет собой внешнее, интегральное проявление, которое отражает определенным способом поведение всей системы, то для целей импедансного моделирования необходимо строить модельные структуры, составленные из отдельных элементов.

С точки зрения системного анализа существуют три основные структуры, которые будут рассмотрены последовательно.

- **Модель Максвелла**

Эта модель состоит из параллельных ветвей, причем каждая ветвь имеет свою собственную структуру (рис. 3.12). Физический смысл модели Максвелла

можно интерпретировать как изображение одновременно протекающих параллельных явлений.

Из этого следует основное применение структуры Максвелла для моделирования параллельных явлений или реакций.

Импеданс этой модели можно представить в виде:

$$Z_{MAXT} = \{r^{-1} + j\omega C_1 + \Sigma[r_i + (j\omega C_i)^{-1}]\}^{-1} \quad (3.28)$$

• Лестничная модель (Ladder)

Структура этой модели (рис. 3.13) описывает обратный случай – протекание последовательных, взаимно обусловленных процессов. Такова ситуация для всех многоступенчатых электрохимических реакций, которые протекают на границе раздела электрод/электролит. Учитывая наличие объемной проводимости электролита и емкость двойного слоя в соответствии с основной рабочей гипотезой об аддитивности фарадеевского тока и тока заряжения двойного слоя, мы должны дополнить структуру модели еще одной ступенью, отражающей эти явления. Лестничная структура является основной при моделировании импеданса электродов в жидких электролитах.

Общий импеданс структуры этого типа может быть представлен в так называемой первой кауэровой форме:

$$Z_{LADD} = r + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{r + \frac{1}{j\omega C + \dots}}}, \quad (3.29)$$

где через r обозначены продольные элементы в структуре рис.3.13, а через C – поперечные элементы. В общем виде уравнение (3.29) можно представить в следующем виде:

$$Z_{i+1} = r_{i+1} + (j\omega C_{i+1} + Z_i^{-1})^{-1} \quad (3.30)$$

• Модель Войта

Структура этой модели (рис. 3.14) состоит из последовательно связанных звеньев, каждое из которых моделирует конечную проводимость с соответствующей постоянной времени. Эта модель находит основное

применение при описании проводимости (импеданса) в объеме твердых поликристаллических электролитов, которым свойственна неомогенность, т.е. каждому элементарному, локальному объему присущи определенная проводимость и собственная постоянная времени. Так, при применении модели Войта возможно учесть предполагаемое или экспериментально определенное дискретное распределение этих параметров.

Для этой модели импеданс имеет вид:

$$Z_{\text{Войта}} = \sum_{i=1}^n (r_i^{-1} + j\omega C_i)^{-1} \quad (3.31)$$

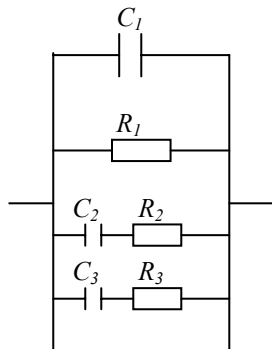


Рис.3.12. Модель Максвелла

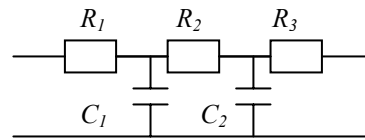


Рис.3.13. Лестничная модель

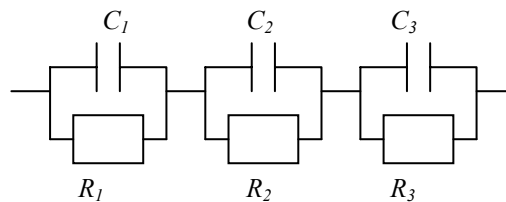


Рис.3.14. Модель Войта

Описанные три основные структуры являются базисными. При моделировании реальных объектов, с целью полного отражения природы протекающих явлений, возникает необходимость в использовании смешанных структур, т.е. комбинаций из описанных выше трех структур.

Как видно из схематического изображения основных модельных структур, они построены из отдельных элементов, связанных определенным способом между собой. При этом могут быть выделены два основных типа связей – последовательные и параллельные, в зависимости от того, какие величины при этом типе связи суммируются – импедансы или же адмиттансы (проводимости). Лестничная структура несколько специфична – она состоит из последовательно чередующихся параллельных и последовательных связей.

При построении модельных структур из базисных электрохимических импедансных элементов необходимо учитывать их аддитивность, о чем уже говорилось ранее. Некоторые из элементов, основанные на применении подхода длинных линий являются ассиметричными, т.е. имеют обособленные вход и выход, причем аддитивность на выходе подчиняется более сложным зависимостям.

Другие элементы, которые моделируют полубесконечные пространственные процессы, имеют только вход, т.е. по отношению к выходу они не имеют никакой аддитивности. Поэтому последовательное подключение следующих за ними элементов незаконно, так как противоречит допущениям, принятым при выводе соответствующих элементов. Это ведет к ошибочным результатам.

3.4 Симуляция электрохимического импеданса

Симуляция имеет две основные цели. С одной стороны, это познавательная цель – изучение поведения данной модели, построенной в соответствии с объектом или составленной по другим соображениям. В конечном итоге это ведет к возможности создания каталога поведения типовых импедансных моделей. С другой стороны, симуляция является необходимым этапом идентификации – она используется для проверки идентифицированной модели.

По своей сущности симуляция может быть нескольких видов:

- Симуляция в частотной области. Поведение линейной, стационарной и причинно-обусловленной системы можно изучать как в частотной, так и во временной области. При этом между ними существует взаимно-однозначное соответствие. При симуляции в частотной области осуществляется прямое вычисление импедансного поведения как функции частоты, проводимое на основе заданной модели или уравнения.

- Симуляция во временной области, при которой вычисляется поведение модели в дискретные моменты времени, на базе исходной системы дифференциальных уравнений. Полученные результаты во временной области потом трансформируются в частотную область при помощи преобразования Фурье. Такой метод значительно длиннее, но зато дает возможность исследовать нелинейные и нестационарные системы.

Симуляция во временной области для изучения импедансного поведения стационарных линейных моделей нецелесообразна. Для этих моделей значительно эффективнее симуляция в частотной области. Классический подход состоит в вычислении импедансного поведения по уравнению импеданса, которое получается аналитическим решением системы дифференциальных уравнений. Такая процедура очень ограничивает возможности классического подхода. Для преодоления данного ограничения Стойновым З.Б. с соавторами разработан метод структурной симуляции.

Структурная симуляция импедансных моделей основывается на матричном моделировании. Исходя из начальных дифференциальных уравнений или из общих физических соображений создается модель, структурированная из отдельных элементов данного класса. Затем на базе модели проводится численное определение частотной зависимости импеданса, без необходимости аналитического решения исходной системы дифференциальных уравнений. Этот метод является быстрым и эффективным, так как не требуется вывода аналитического решения для импеданса, что, с одной стороны, позволяет осуществить полную компьютеризацию симуляционного процесса, а с другой, позволяет осуществлять симуляцию сложных и очень сложных моделей с произвольной конфигурацией.

3.5 Некоторые структурные модели электрохимических систем

Для целостного моделирования импеданса электрохимических процессов необходимо построение соответствующих модельных структур. Описание этих

структур имеет существенное значение для импедансного анализа, который включает процедуры моделирования и симуляции, идентификации, а также и построение базы знаний, включающей теоретические и экспериментально определенные импедансные модели. Для этих целей необходимо, чтобы модельное описание отвечало некоторым основным требованиям. С одной стороны, оно должно нести в себе информацию о структуре и параметрах модели, с другой, должно быть удобным для компьютерной обработки, решения и хранения.

Использование математических уравнений, отражающих в явном виде модельный импеданс, не всегда возможно, так как они могут быть выведены только для ограниченного числа простых импедансных моделей.

Использование эквивалентных схем в смысле электрохимических схем имеет то существенное удобство, что они отражают прямым, графическим образом структуру модели.

Моделирование процессов в ячейках с твердыми электролитами требует построения сложных эквивалентных схем (рис. 3.15). Основная задача исследования при этом сводится к построению эквивалентной схемы, адекватно отражающей электрохимические процессы в ячейке, а также к расчету различных омических и емкостных параметров этой схемы. При проведении измерений по мостовой схеме на постоянной частоте можно получить лишь результирующие значения R и C ячейки, отражающие в обобщенном виде всю совокупность происходящих процессов. Более полную информацию можно получить, при изучении частотных зависимостей R и C .

При последовательном соединении сопротивления и емкости (рис. 3.16), величины E_1 и E_2 представляют собой соответствующие падения напряжения. Полное падение напряжения в цепи E складывается из падений на двух участках:

$$E = E_1 + E_2 \quad (3.32)$$

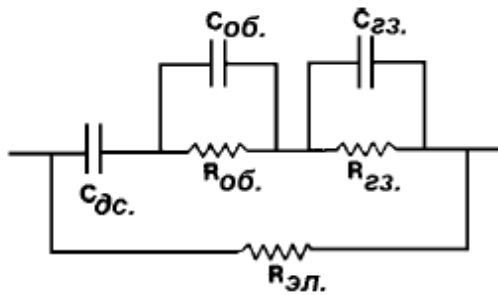


Рис.3.15. Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита

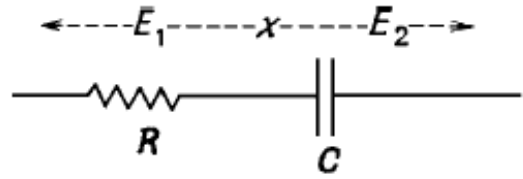


Рис.3.16. Последовательное соединение сопротивления и емкости

Емкостное сопротивление является мнимой величиной, так как содержит множитель j . Это означает, что между синусоидальным напряжением и током имеется сдвиг по фазе на 90° , (ток опережает напряжение на 90°). Следовательно, полное сопротивление Z (импеданс) цепи определяется выражением

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega} = R - \frac{j}{C\omega} \text{ или } Z = Z' - jZ'', \text{ где } Z' = R, Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (3.33)$$

При параллельном соединении R и C (рис. 3.17), складывая обратные величины омического и емкостного сопротивлений, рассчитывают обратную величину импеданса $Y = 1/Z^* = (1/R) + jC\omega$ - адмиттанс цепи. Так же как импеданс, он разделяется на действительную и мнимую части:

$$Y = Y' + jY'' \quad (3.34)$$

где $Y' = 1/R$, $Y'' = \omega C$

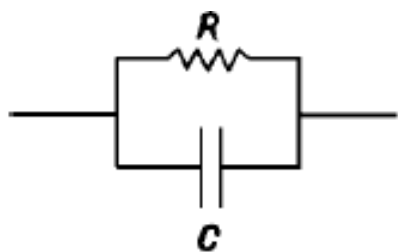


Рис. 3.17. Параллельное соединение
сопротивления и емкости.

Импеданс для схемы, изображенной на рис. 3.15, можно представить как обратную величину адмиттанса:

$$Z = (Y)^{-1} = \left[\left(\frac{1}{R} \right) + jC\omega \right]^{-1} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R(1 - jRC\omega)}{(1 + jRC\omega)(1 - jRC\omega)} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - jR \frac{RC\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (3.35)$$

Откуда

$$Z' = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} \text{ и } Z'' = \frac{RC\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (3.36)$$

Формулы для вычисления импеданса и адмиттанса могут быть выведены для любого сочетания омических сопротивлений и емкостей, однако сложность этих соотношений резко возрастает с увеличением числа составляющих RC-элементов. Эквивалентная схема, моделирующая электрическое поведение монокристалла твердого электролита с двумя блокирующими электродами (рис. 3.18), характеризуется импедансом Z и адмиттансом A , которые могут быть вычислены по формулам:

$$Z = \left(\frac{1}{R} + jC_1\omega \right)^{-1} + \frac{1}{jC_2\omega} \quad (3.37)$$

$$Y = \left[\left(\frac{1}{R} + jC_1\omega \right)^{-1} + \frac{1}{jC_2\omega} \right]^{-1} \quad (3.38)$$

В качестве примера ниже приведены годографы для различных эквивалентных схем.

Схема I. Для последовательно соединенных сопротивления и емкости импеданс записывается в виде:

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C}, \quad Z' = R, \quad Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (3.39)$$

Ясно, что годограф импеданса представляет прямую линию (рис. 3.18).

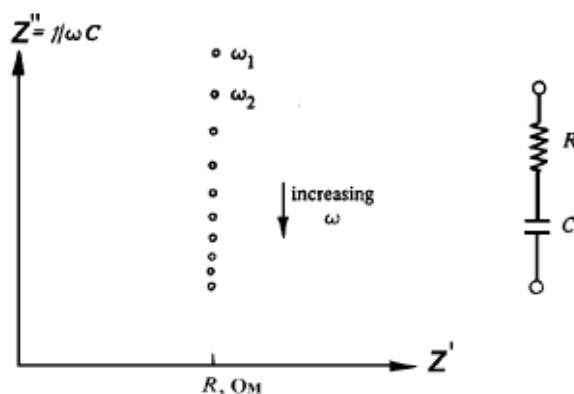


Рис.3.18. Импеданс ячейки с последовательным соединением R и C .

Элементы схемы I могут иметь простой физический смысл. Рассмотрим ионный проводник с одним сортом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь (в первом приближении) геометрической (диэлектрической) емкостью $C = \varepsilon \varepsilon_0 A d^{-1}$. При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод/ионный проводник возникает, как известно, двойной электрический слой, который представляет, по сути, конденсатор. Таким образом, электрохимическую ячейку можно представить в виде последовательно соединенных конденсаторов $C_{дс}$, характеризующих двойные слои на двух электродах, и омического сопротивления самого образца R . Эта схема легко преобразуется в схему на рис. 3.18, где емкость является некоторой эффективностью границы электрод/образец (тем самым мы предполагаем, что оба контакта имеют идентичную природу, в случае полностью одинаковых контактов эффективная емкость равна половине емкости отдельного контакта).

Схема II для параллельно соединенных сопротивления и емкости (рис.3.19) описывает реальный диэлектрик с утечкой, т.е. емкость представляет емкость диэлектрика (геометрическую), а R - сопротивление «утечки».

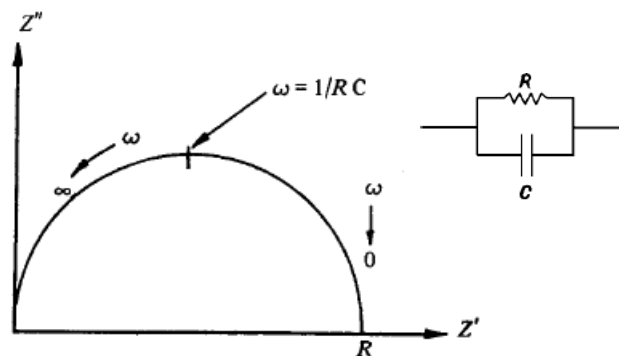


Рис.3.19. Импеданс для параллельного соединения сопротивления и емкости.

Схема III (рис.3.20). Аналитическое выражение для импеданса рассматриваемой цепи имеет достаточно громоздкий вид и трудно поддается анализу, однако качественное поведение годографа импеданса можно описать, не прибегая к вычислениям. Для высоких частот можно пренебречь влиянием емкости C_2 (ее комплексное сопротивление мало по сравнению с R), и получаем стандартную схему II. Поэтому высокочастотная часть годографа – это полуокружность радиуса $R/2$, проходящая через начало координат. В низкочастотном пределе ($\omega \rightarrow 0$) наоборот, можно пренебречь влиянием емкости C_1 (очень большой импеданс $1/\omega C_1$), и получаем схему I. В этом случае спектр импеданса выглядит как вертикальная прямая, проходящая через точку $(R, 0)$.

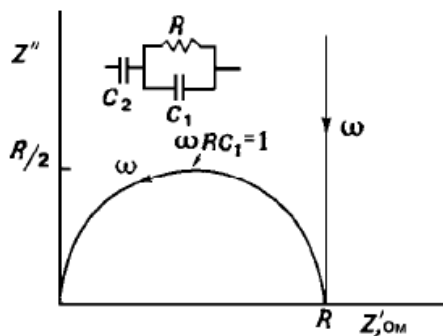


Рис. 3.20. Импеданс и эквивалентная схема ячейки из твердого электролита с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен.

Схема может применяться для описания электрохимических ячеек с учетом геометрической емкости. Сопротивление R отвечает сопротивлению образца, емкость C_2 – емкость двойного слоя, C_1 – геометрическая емкость ячейки, т.е. емкость образца, заключенного между электродами.

Схема IV (рис.3.21). Импеданс рассматриваемой схемы можно представить в виде:

$$Z = R_1 + \frac{1}{\left(\frac{1}{R_2} + j\omega C\right)}, \quad (3.40)$$

$$Z' = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 C^2 R_2^2}, \quad Z'' = \frac{\omega C R_2^2}{1 + \omega^2 C^2 R_2^2} \quad (3.41)$$

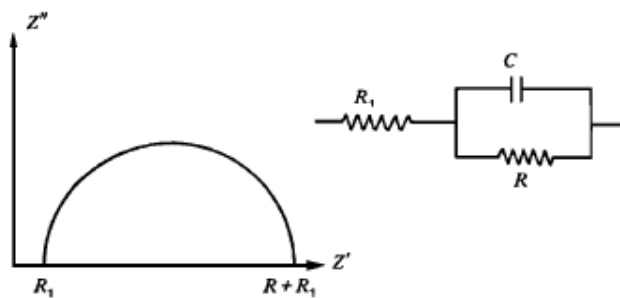


Рис. 3.21. Импеданс и эквивалентная схема ячейки с последовательным соединением сопротивлений и наличием параллельной емкости.

При высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) емкость C шунтирует сопротивление R_2 , т.е. импеданс представлен одной точкой с координатами $(R_1, 0)$. При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) общий импеданс цепи будет определяться параллельной цепочкой (R_2, C) с учетом смещения по активной составляющей на частотно-независимую величину R_1 , т.е. годограф будет иметь вид полуокружности, смещенной вправо от начала координат на величину R_1 .

Физическая интерпретация схемы может заключаться в следующем. Предположим, что мы используем не полностью блокирующие электроды; т.е. через границу может протекать электрический ток, соответственно, наш двойнослойный конденсатор имеет утечку. Таким образом, сопротивление R

характеризует сопротивление, связанное с протеканием реакции на границе электрод/электролит.

Для случая последовательного соединения двух параллельных цепочек из емкости и сопротивления можно получить либо частично перекрывающиеся, либо неперекрывающиеся окружности. В случае, если постоянные времени $\tau=RC$ для двух цепочек существенно различаются, то окружности не перекрываются (рис. 3.22, а). Если τ_1 и τ_2 различаются незначительно, наблюдается перекрывание полуокружностей (рис. 3.22, б).

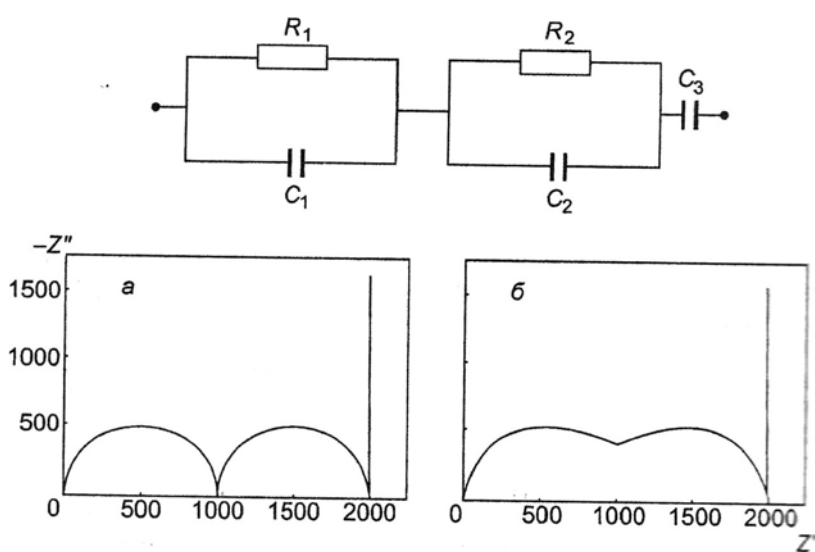


Рис. 3.22. Импеданс и эквивалентная схема ячейки с двумя параллельными цепочками.

Значительно более сложные эквивалентные схемы необходимы для описания систем, где электроды хотя бы частично не являются блокирующими (схема V, рис. 3.23, 3.24). Под воздействием переменного тока в приэлектродном пространстве образуется зависящий от времени (от частоты смены направления тока) диффузионный слой. Процессы окисления-восстановления на поверхностях электродов связаны с диффузионной доставкой/отводом ионов из или в объем раствора. В этом случае дополнительно возникает импеданс Варбурга, обозначаемый специальным символом W , который подразумевает последовательное соединение сопротивления R_D и емкости C_D , зависящих от частоты ω .

Схема V.

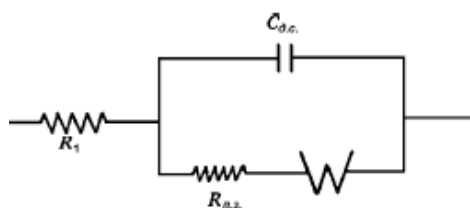


Рис. 3.23. Эквивалентная схема для электрода с емкостью двойного слоя $C_{d.c.}$ и некомпенсированным сопротивлением раствора R_1 . Сопротивление реакции складывается из сопротивления переноса заряда $R_{n.z.}$ и импеданса Варбурга W .

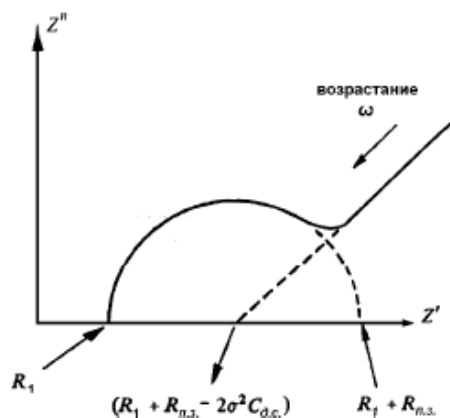


Рис. 3.24. Импедансная диаграмма для эквивалентной схемы на рис. 3.22.

В данном случае полуокружность имеет центр $Z' = R_1 + R_{n.z.} / 2$ с радиусом $R_{n.z.}/2$. График в целом демонстрирует как наличие кинетического контроля (полуокружность), так и диффузионно контролируруемую область (прямая линия с единичным наклоном). Вид диаграммы может изменяться в зависимости от исследуемой системы и режима измерений. В пределе на графике фиксируется только одна из двух рассмотренных областей.

Схема VI.

Достаточно часто экспериментальные зависимости годографов импеданса имеют вид полуокружностей с центром, лежащим ниже оси абсцисс. Для их описания используют элемент СРЕ. Пример такой зависимости приведен на рис. 3.25.

Выбор эквивалентных схем — наиболее сложный момент при использовании рассматриваемого метода. Одному и тому же виду годографа могут соответствовать несколько схем с различными значениями входящих в них элементов. Например, несколько электрических схем имеют одинаковые частотные зависимости импеданса. Такая неоднозначность несколько снижает значение информации, получаемой в ходе обработки экспериментальных данных.

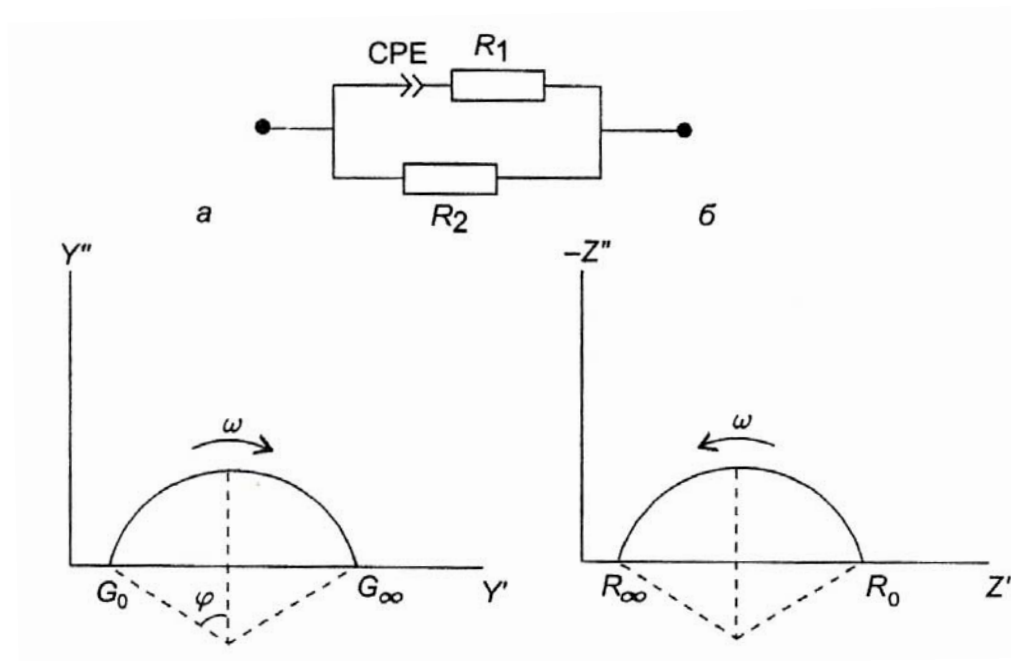


Рис. 3.25. Эквивалентная схема с элементом CPE и годографы адмиттанса (а) и импеданса (б)

Тем не менее, в большинстве случаев с учетом имеющейся дополнительной информации об особенностях исследуемых материалов и ячеек выбор адекватной эквивалентной схемы практически однозначен.

3.6. Примеры анализа спектров импеданса

Существует обширный экспериментальный материал по импедансным исследованиям различных классов электролитических материалов. В обзорной статье J.T.S. Irvin, D.C.Sinclair, A.R.West обобщены некоторые количественные параметры, характеризующие те или иные составляющие импедансных моделей.

Например, анализируя спектры импеданса электропроводящей керамики можно выделить две составляющие величины, относящиеся к внутризеренной проводимости, и проводимости по межзеренным границам. В качестве примера на рис. 3.26 представлены импедансные диаграммы для кислородно-ионного проводника $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Каждый полукруг на диаграмме отвечает параллельному сочетанию емкости и сопротивления.

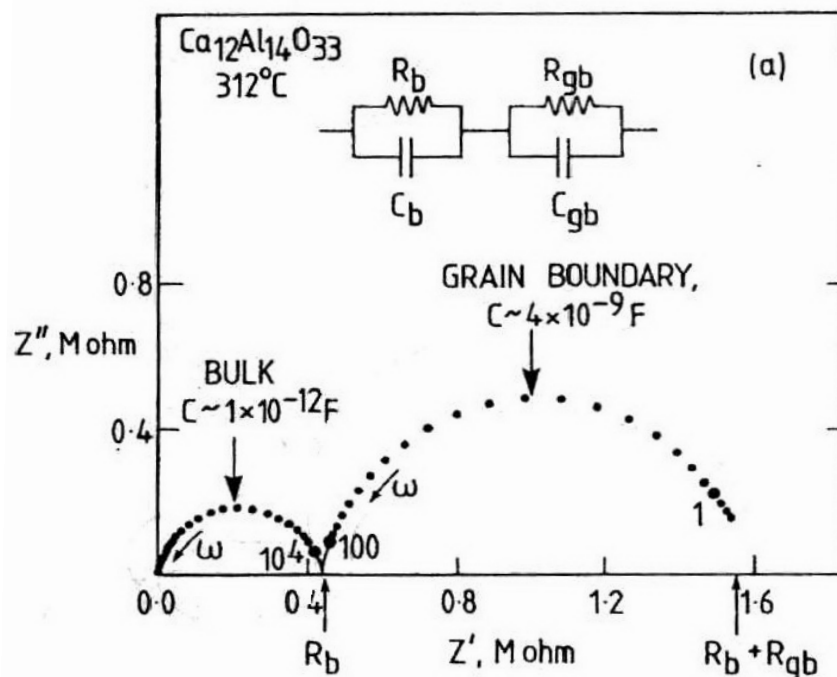


Рис.3.26. Импедансная диаграмма для $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Численные значения сопротивлений можно получить из точек пересечения окружности с осью Z' , а значения емкостей – из уравнения для максимального значения частоты $\omega_{\max} RC = 1$. Для соотнесения экспериментальных величин емкости, и теоретически ожидаемых для тех или иных процессов, можно использовать таблицу 3.1.

Таблица 3.1 Величины емкости и их возможная интерпретация.

Емкость C , Ф	Возможное объяснение
10^{-12}	Объемное сопротивление и емкость отдельных зерен
10^{-11}	Вторая фаза
$10^{-11} - 10^{-8}$	Границы зерен
$10^{-10} - 10^{-9}$	Объемное сопротивление ферроэлектриков
$10^{-9} - 10^{-7}$	Поверхностные слои
$10^{-7} - 10^{-5}$	Контакты электрод-образец

Таким образом, в приведенном примере левый полукруг, для которого экспериментальное значение C составляет $1 \cdot 10^{-12}$ Ф, отвечает объемному сопротивлению отдельных зерен образца. Правый полукруг со значением $C = 4 \cdot 10^{-9}$ Ф характеризует сопротивление границ зерен. Используя эти величины, можно построить температурные зависимости объемной и зернограницной проводимости образца.

Хорошим примером объектов, где можно изучать поверхностные слои, являются литиевые силикатные стекла. Пример приведен на рис. 3.27.

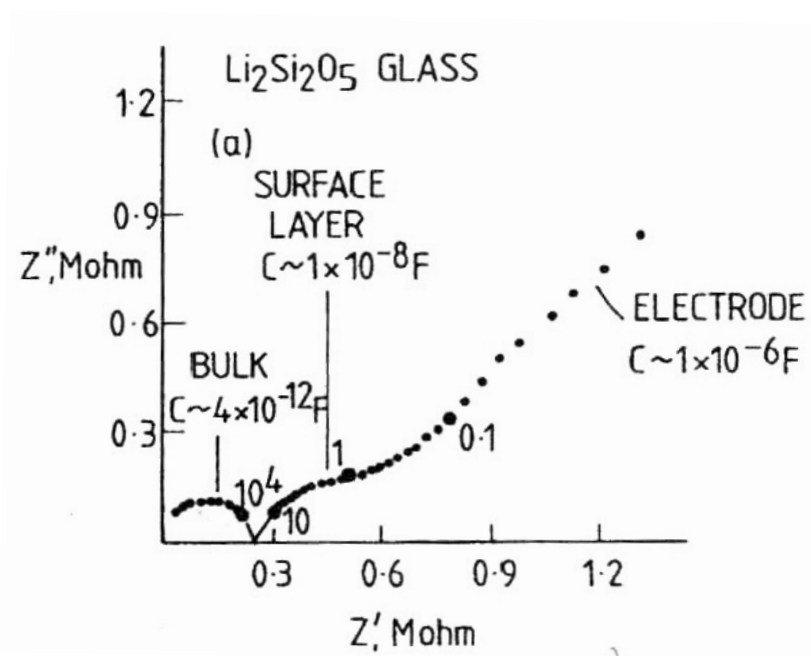


Рис.3.27. Импедансная диаграмма для силикатного стекла.

Вблизи левого полукруга годографа виден плохо разрешенный полукруг, отвечающий переносу по гидратированной поверхности стекла. Если удалить гидратированные ионы, то на годографе останется только полукруг, отвечающей литиевой проводимости, и почти вертикальная линия, отвечающая блокирующим металлическим электродам. Таким образом, спользуя спектроскопию импеданса, можно изучать условия и кинетические закономерности формирования или удаления поверхностного слоя.

Интерфейс между образцом и электродом очень важен по различным причинам. Импеданс может дать информацию о природе керамики и, в частности, является ли проводимость ионной или электронной. Примеры различных образцов приведены на рис. 3.28.

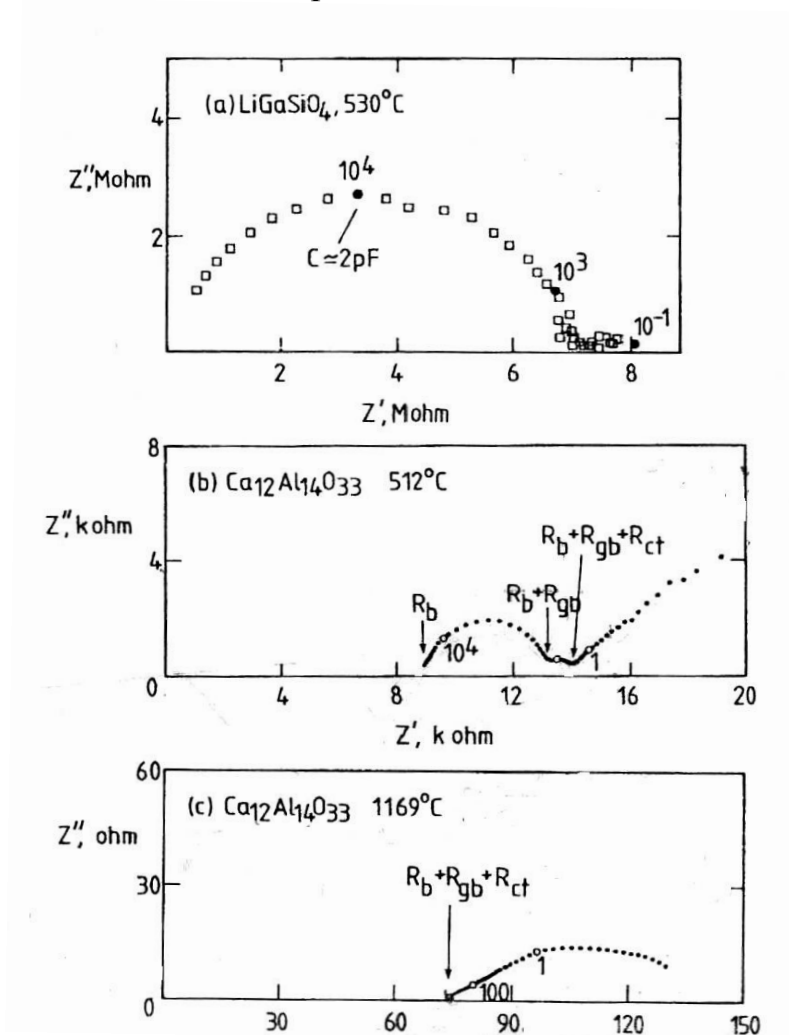


Рис.3.28 Импедансные диаграммы для электронного проводника (а) и кислородно-ионного проводника (b,c)

Для керамического образца LiGaSiO_4 с металлическими электродами наблюдается единственный полукруг с емкостью $C = 2 \cdot 10^{-12}$ Ф, и нет низкочастотной компоненты.

Это позволяет заключить, что между образцом и электродом не наблюдается барьера, т.е. образец обладает электронной проводимостью.

Другой пример – поведение $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ при более высоких температурах, чем на рис.3.26. На рис (b) можно заметить три составляющие импеданс полуокружности. Большой левый полукруг соответствует импедансу границ

зерен, как и на рис. 3.26, маленький, плохо разрешенный полукруг имеет емкость $C=2.2 \cdot 10^{-6}$ Ф и связан с переносом заряда в интерфейсе образец-электрод. При еще более высоких температурах (с) этот полукруг практически вырождается, показывая, что диффузионный слой имеет конечную толщину.

Можно привести еще множество примеров подобного рода, из чего следует, что импедансная спектроскопия играет в современных электрохимических исследованиях колоссальную роль, а ее возможности с появлением современной аппаратуры возрастают многократно. Однако всегда необходимо принимать во внимание исключительную сложность исследуемых систем и самые разнообразные отклики в зависимости от природы образца и совокупности параметров эксперимента.

Список использованной литературы:

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, т.2. «МИР», М., 1988.
2. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. «Наука», М., 1973.
3. Гуревич Ю.А. Твердые электролиты. «Наука», М., 1986.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. «Высшая школа», М., 1975.
5. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. «Химия», М.-Л., 1967.
6. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. «Наука», М., 1991.
7. Укше Е.А. Синтез электрохимических цепей переменного тока. М., ВИНТИ, 1974.
8. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. «Наука», М., 1977.
9. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, М., 1952.
10. The Impedance Measurement Handbook. A Guide to Measurement Technology and Techniques. Agilent Technologies Co. Ltd. 2000-2003.
11. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N.Y., Wiley. 2005.
12. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. // Advanced Materials. 1990. V.2. N.3 P.132-138.
13. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т.1. Изд-во СПбГУ. С-Пб. 2000.